

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 D 249/08

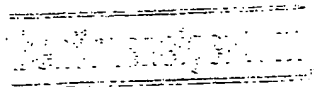
⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

A 01 N 9/22

DEUTSCHES



PATENTAMT



DT 26 53 447 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 26 53 447

⑫

Aktenzeichen:

P 26 53 447.4

⑬

Anmeldetag:

25. 11. 76

⑭

Offenlegungstag:

8. 6. 77

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

26. 11. 75 Großbritannien 48498-75

19. 6. 76 Großbritannien 25528-76

23. 9. 76 Großbritannien 39618-76

㉔

Bezeichnung:

Die Verwendung von Triazoliumverbindungen als
Schädlingsbekämpfungsmittel

㉕

Anmelder:

Fisons Ltd., London

㉖

Vertreter:

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt

㉗

Erfinder:

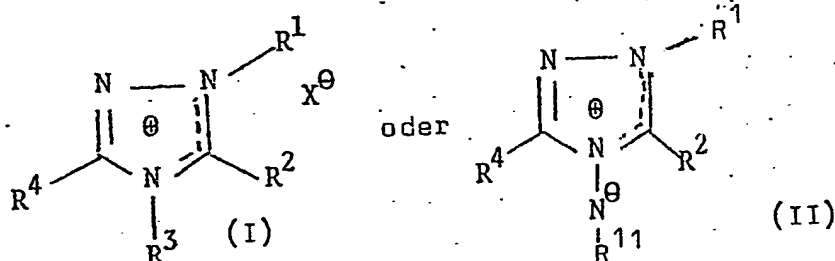
Webb, Michael Alan, Cambridge;
Parsons, John Henry, Saffron Walden, Essex (Großbritannien)

BEST AVAILABLE COPY

DT 26 53 447 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1.- Die Verwendung von 1,2,4-Triazoliumsalzen der Formel:



in welcher R^1 für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Heterocyclylgruppe steht;

R^2 und R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom, Alkylthio, Arylthio, Aralkylthio oder eine gemäß R^1 definierte Gruppe stehen;

R^3 für eine gemäß R^1 definierte Gruppe oder die Gruppe R^5-N-R^6 steht, wobei R^6 ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe bedeutet;

R^5 ein Wasserstoffatom, $-SO_2R^7$ oder $-C^A ZR^7$ bedeutet, wobei A ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet, Z für eine einfache Bindung, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Gruppe $-NR^8$ steht, wobei R^7 für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe und R^8 für ein Wasserstoffatom oder eine gemäß R^7 definierte Gruppe steht, oder für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe steht;

oder R^5 und R^6 zusammen bedeuten eine Gruppe der Formel $=CR^9R^{10}$, wobei R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe bedeuten; oder R^9 und R^{10} be-

deuten zusammen eine Alkylenkette;

R^{11} steht für eine Gruppe $-SO_2R^7$ oder $-C^AZR^7$ gemäß obiger Definition; und

X^{\ominus} steht für ein Äquivalent eines Anions;

zur Schädlingsbekämpfung am befallenen oder möglicherweise befallenen Ort in einer das Wachstum der Pflanzen regulierenden Menge.

2.- Die Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R^1 für C_{1-6} Alkyl, C_{2-6} Alkenyl, C_{2-6} Alkynyl, C_{3-7} Cycloalkyl, C_{3-7} Cycloalkenyl, Phenyl, C_{7-10} Phenylalkyl, Furyl, Pyranyl, Pyrrolyl, Pyridyl, quaternisiertes Pyridyl oder Thienyl steht, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe von Halogen, Hydroxy, Mercapto, C_{1-6} Alkoxy, C_{1-6} Alkylthio, C_{1-6} Alkylsulfonyl, C_{1-6} Alkylsulfinyl, C_{1-7} Alkanoyl, Nitro, Cyan, Carboxy, verestertes, versalztes oder amidiertes Carboxy, Amino, eine durch 1 oder 2 C_{1-6} Alkylgruppe substituierte Aminogruppe und - mit Ausnahme, wenn R^1 substituiertes Alkyl bedeutet - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können;

R^2 und R^4 sind gleich oder verschieden und stehen für ein Wasserstoffatom oder C_{1-15} Alkyl, C_{1-15} Alkylthio, C_{2-6} Alkenyl, C_{2-6} Alkynyl, C_{3-7} Cycloalkyl, Phenyl, Phenylthio, C_{7-10} Phenylalkyl, C_{7-10} Phenylalkyl, Furyl, Pyranyl, Pyrrolyl, Pyridyl, quaternisiertes Pyridyl oder Thienyl, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe

von Halogen, Hydroxy, Mercapto, C_{1-6} Alkoxy, C_{1-6} Alkylthio, C_{1-6} Alkylsulfonyl, C_{1-6} Alkylsulfinyl, C_{1-7} Alkanoyl, Nitro, Cyan, Carboxy, verestertes, versalztes oder amidiertes Carboxy, Amino, eine durch 1 oder 2 C_{1-15} Alkylgruppen substituierte Aminogruppe, C_{2-6} Alkenyl oder Alkinyl, C_{3-7} Cycloalkyl und - mit Ausnahme, wenn sie für substituiertes Alkyl stehen - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können;

R^3 steht für eine gemäß R^1 definierte Gruppe oder die Gruppe R^5-N-R^6 , wobei R^6 ein Wasserstoffatom oder C_{1-15} Alkyl, C_{2-6} Alkenyl, C_{2-6} Alkinyl, C_{3-7} Cycloalkyl, C_{7-10} Phenylalkyl oder Phenyl steht, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe von Halogen, C_{1-6} Alkoxy, Nitro und - mit Ausnahme, wenn R^6 eine substituierte Alkylgruppe bedeutet, - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können;

R^5 steht für ein Wasserstoffatom oder $-SO_2R^7$ oder $\overset{A}{C}ZR^7$, wobei A ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet, Z für eine einfache Bindung, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Gruppe $-NR^8$ steht, R^7 C_{1-6} Alkyl, Phenyl oder C_{7-10} Phenylalkyl und R^8 ein Wasserstoffatom oder eine gemäß R^7 definierte Gruppe stehen; oder für eine C_{1-6} Alkylgruppe, C_{2-6} Alkenyl, C_{2-6} Alkinyl, C_{3-7} Cycloalkyl, C_{7-10} Phenylalkyl oder Phenyl, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe von Halogen, C_{1-6} Alkoxy, Nitro und - mit Ausnahme, wenn R^5 eine substituierte Alkylgruppe bedeutet - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können;

oder R^5 und R^6 bedeuten zusammen eine Gruppe der Formel $=CR^9R^{10}$, wobei R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und jeweils für ein

Wasserstoffatom, eine C_{1-6} Alkylgruppe, Phenyl oder C_{7-10} Phenylalkyl stehen, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe von Halogen, C_{1-6} Alkoxy, Nitro und - mit Ausnahme, wenn sie eine substituierte Alkylgruppe bedeuten - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können oder gemeinsam eine C_{3-7} Alkylkette bedeuten;
und R^{11} eine Gruppe $-SO_2R^7$ oder $-CZ^A R^7$ gemäß obiger Definition bedeutet.

3.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch ist, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Verbindung der Formel II oder I handelt, in welcher R^3 für die Gruppe R^5-N-R^6 steht.

4.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe steht und R^2 und R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkylthiogruppe bedeuten.

5.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R^2 und R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkylthiogruppe stehen und die Verbindungen gegen Unkraut eingesetzt werden.

6.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Verbindung der Formel I handelt, in welcher R^3 für eine gemäß R^1 definierte Gruppe steht.

7.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^3 gleich oder verschieden sind und jeweils für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder aromatische Heterocyclylgruppe stehen und die Verwendung gegen Unkraut geschieht.

8.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß X^{\ominus} für Chlorid, Bromid, Jodid, Acetat, Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfat, p-Toluolsulfonat, Perchlorat oder Alkylsulfonat steht.

9.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung um ein 4-Methylamino-1-äthyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliumsalz; ein 4-Methylamino-1-äthyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazoliumsalz oder ein 4-Methylamino-1-äthyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliumsalz handelt.

10.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz das Chlorid oder Äthylsulfat ist.

11.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung um ein 4-Amino-1-methyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazoliumsalz; ein 4-Amino-1-methyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliumsalz; ein 4-Methylamino-1-methyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliumsalz, ein 4-Methylamino-1-äthyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazoliumsalz; ein 4-Methylamino-1-n-propyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumsalz, ein 4-Methylamino-1-n-pentyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumsalz, ein 4-Methylamino-1,3,5-tri-n-butyl-1,2,4-triazoliumsalz, ein

4-Äthylamino-1,3,5-tri-n-butyl-1,2,4-triazoliumsalz, ein 4-Äthylamino-1-(3-methylbutyl)-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumsalz, ein 4-Äthylamino-1-isobutyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumsalz, ein 4-n-Pentylamino-1-(3-methylbutyl)-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumsalz, ein 4-Methylamino-1-allyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazoliumsalz, ein 4-n-Propylamino-1-n-hexyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazoliumsalz oder ein 4-n-Pentylamino-1-n-butyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumsalz handelt.

12.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz das Chlorid, Bromid oder Methylsulfat ist.

13.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 bis 12 zur selektiven Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzen, insbesondere in Getreidepflanzen.

14.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aralkyl- oder Heterocyclylgruppe bedeutet;

R^2 und R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, Alkylthio mit mehr als 1 C-Atom, Arylthio, Aralkylthio oder Heterocyclyl bedeuten, mit der Bedingung, daß R^2 und R^4 nicht beide Methyl bedeuten;

R^5 ein Wasserstoffatom oder $-SO_2R^7$ oder $\overset{A}{C}R^7$ oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Aralkylgruppe bedeutet;

R^6 für ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Aralkylgruppe steht;

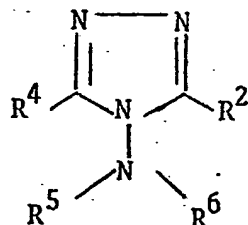
oder R^5 und R^6 zusammen eine Gruppe der Formel $=CR^9R^{10}$ bedeuten, und R^{11} für eine Gruppe $-SO_2R^7$ oder $\overset{A}{C}ZR^7$ steht, mit der Bedingung, daß - wenn R^1 Methyl bedeutet - R^2 und R^4 für Phenyl stehen und - wenn X^8 Jodid bedeutet - R^3 nicht für Amino steht.

15.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 3, Formel I, in welcher X^8 Alkylsulfat bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß - wenn X^8 in Formel I Methylsulfat bedeutet - R^1 für Methyl, R^2 und R^4 jeweils ein Wasserstoffatom und R^5 und R^6 zusammen für $\overset{H}{C}$ -Phenyl stehen.

16.- Die Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß R^2 nicht für Wasserstoff oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe steht, wenn R^1 und R^4 eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe und R^3 eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe bedeuten und mit der Bedingung, daß keine Phenylgruppe der Gruppe R^4 durch $-NO_2$ substituiert ist.

17.- Die Verbindungen gemäß Anspruch 9 bis 12.

18.- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 14 oder 15, Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1,2,4-Triazol der Formel:



(III)

mit einer Verbindung der Formel R^1X quaternisiert.

19.- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 14 oder 15, Formel I, in welcher R^5 und R^6 zusammen eine Gruppe $=CR^9R^{10}$ bilden, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechende Verbindung, in welcher R^5 und R^6 jeweils für ein Wasserstoffatom stehen, mit einem Aldehyd oder Keton der Formel R^9COR^{10} umsetzt.

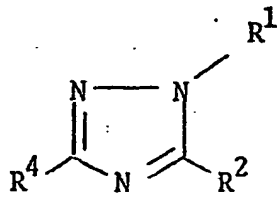
20.- Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Anspruch 14, Formel II, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechende Verbindung der Formel I, in welcher R^6 ein Wasserstoffatom bedeutet, mit einer Base umsetzt.

21.- Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Anspruch 14 oder 15, Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechende Verbindung der Formel II mit einer Verbindung der Formel R^6X umsetzt.

22.- Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Anspruch 14 oder 15, Formel I, in welcher R^5 für $-SO_2R^7$ oder $\overset{A}{C}ZR^7$ steht, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechende Verbindung der Formel I oder II, in welcher R^5 für ein Wasserstoffatom steht, mit einem Halogenid oder Anhydrid der Formel R^5Y oder R^5OR^5 , in welcher Y ein Halogenatom bedeutet, umsetzt.

23.- Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Anspruch 14 oder 15, in welcher R^5 für $\overset{A}{C}NHR^8$ steht, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechende Verbindung, in welcher R^5 ein Wasserstoffatom bedeutet, mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat der Formel R^8NCO oder R^8NCS umsetzt.

24.- Verfahren zur Herstellung einer Verbindung gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Triazol der Formel:



(VI)

mit einer Verbindung der Formel R³X umgesetzt.

25.- Verbindungen der Formel III von Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Substituent R² und R⁴ oder beide Substituenten R⁵ und R⁶ eine andere Bedeutung als Wasserstoff oder Methyl haben.

Der Patentanwalt:

10

PATENTANWÄLTE

2653447

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

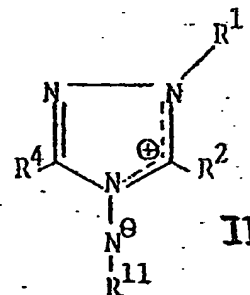
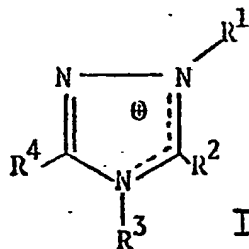
Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL

TELEFON (0611) 281134
2870146 FRANKFURT AM MAIN
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 32
SK/SK

BA 488498/75

Fisons Limited
9 Grosvenor Street
London W1X 0AH / EnglandDie Verwendung von Triazoliumverbindungen als
Schädlingsbekämpfungsmittel

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Triazoliumverbindungen. Weiterhin schafft sie ein Verfahren zur Schädlingsbekämpfung am befallenen oder möglicherweise befallenen Ort oder zur Regulierung des Wachstums der gewünschten Pflanzen an dem bestimmten Ort, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dort eine schädlingsbekämpfende oder das Pflanzenwachstum regulierende Menge einer Verbindung aufbringt, die ein 1,2,4-Triazoliumsalz der Formeln:



ist, in welchen

R^1 für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder

709823/1028

Heterocyclylgruppe steht;

R^2 und R^4 sind gleich oder verschieden und stehen jeweils für ein Wasserstoffatom, Alkylthio, Arylkthio, Aralkylthio oder eine Gruppe gemäß der Definition für R^1 ;

R^3 steht für eine gemäß R^1 definierte Gruppe oder die Gruppe R^5-N-R^6 , in welcher R^6 ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe bedeutet;

R^5 steht für ein Wasserstoffatom, $-SO_2R^7$ oder $-C^A ZR^7$, wobei A ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet, Z für eine einfache Bindung, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Gruppe $-NR^8$ steht, wobei R^7 eine unsubstituierte oder substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe bedeutet und R^8 für ein Wasserstoffatom oder eine gemäß R^1 definierte Gruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aralkyl-, oder Arylgruppe steht;

oder R^5 und R^6 bedeuten zusammen eine Gruppe der Formel $=CR^9R^{10}$, in welcher R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe stehen; oder R^9 und R^{10} bedeuten gemeinsam eine Alkylenkette;

R^{11} steht für eine Gruppe $-SO_2R^7$ oder $-C^A ZR^7$;

und X^8 steht für ein Äquivalent eines Anions.

Weiterhin schafft die vorliegende Erfindung ein pestizides oder Pflanzenwachstumsregulierungspräparat, das die Verbindung enthält, wobei ein solches Präparat im wesentlichen die Verbindung zusammen mit mindestens einem Material aus der Gruppe von Trägern oberflächenaktiven Mitteln, anderen Pestiziden, anderen Pflanzen-

wachstumsregulatoren, Antidotes, Ammoniumsulfat, Düngemitteln und Basen umfaßt.

Einige der vorliegenden Erfindungen sind neu. Daher schafft die vorliegende Erfindung Verbindungen der Formel II oder I, in welchen R^3 für die Gruppe $R^5-\overset{1}{N}-R^6$ steht,

R^1 für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aralkyl- oder Heterocyclylgruppe steht;

R^2 und R^4 sind gleich oder verschieden und stehen jeweils für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkylthiogruppe mit mehr als einem C-Atom, eine Arylthio-, Aralkylthio- oder Heterocyclylgruppe mit der Bedingung, daß R^2 und R^4 nicht beide für Methyl stehen;

R^5 bedeutet ein Wasserstoffatom, $-SO_2R^7$ oder $-\overset{A}{C}ZR^7$ oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Aralkylgruppe;

R^6 steht für ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Aralkylgruppe;

oder R^5 und R^6 zusammen bedeuten eine Gruppe der Formel $=CR^9R^{10}$;

und R^{11} steht für eine Gruppe $-SO_2R^7$ oder $-\overset{A}{C}ZR^7$ mit der Bedingung, daß - wenn R^1 Methyl bedeutet - R^2 und R^4 für Phenyl stehen und - wenn X^- Jodid bedeutet - R^3 nicht für Amino steht.

In einer anderen Gruppe dieser neuen Verbindungen steht

R^1 für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Aralkylgruppe; und

R^2 und R^4 sind gleich oder verschieden und stehen jeweils für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenylgruppe mit der Bedingung,

daß R^2 und R^4 nicht beide Methyl bedeuten.

In dieser engeren Gruppe sind in einer besonderen Ausführungsform R^2 und R^4 gleich oder verschieden und stehen jeweils für eine unsubstituierte oder substituierte Arylgruppe.

In einer anderen engeren Gruppe sind R^5 und R^6 vorzugsweise jeweils Wasserstoff oder eine, vorzugsweise unsubstituierte, Alkylgruppe. Zweckmäßig bedeutet mindestens ein R^5 oder R^6 Alkyl, vorzugsweise unsubstituiert.

Weiterhin schafft die vorliegende Erfindung neue Verbindungen der Formel I, in welcher R^3 für die Gruppe R^5-N-R^6 steht und X^0 ein Alkylsulfat bedeutet, mit der Ausnahme der Verbindung der Formel I, in welcher X^0 Methylsulfat bedeutet und R^1 für Methyl steht, R^2 und R^4 jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten und R^5 und R^6 zusammen =C-Phenyl bedeuten. In einer engeren Gruppe innerhalb dieser neuen Verbindungen steht

R^1 für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe; und

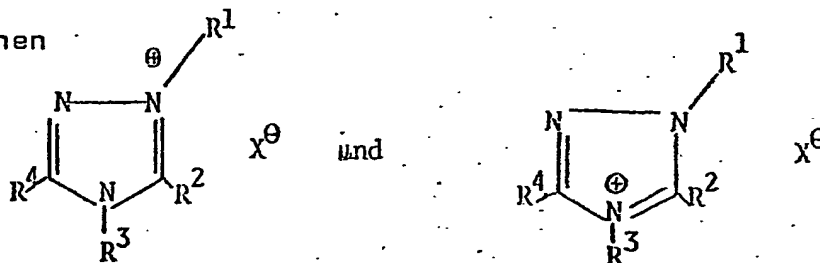
R^2 und R^4 sind gleich oder verschieden und stehen jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkylthiogruppe. In einer Ausführungsform innerhalb dieser engeren Gruppe sind R^2 und R^4 gleich oder verschieden und stehen jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkylthiogruppe.

Die vorliegende Erfindung schafft auch neue Verbindungen der Formel I, in welcher R^3 für eine gemäß R^1 definierte Gruppe, insbesondere (vorzugsweise eine/unsubstituierte Alkylgruppe) steht, mit der

Bedingung, daß R^2 nicht für Wasserstoff oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe steht, wenn R^1 und R^4 jeweils eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppe bedeuten und R^3 eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe bedeutet, ^{und} mit der Bedingung, daß keine Phenylgruppe der Gruppe R^4 durch $-NO_2$ substituiert ist, wenn R^1 und R^3 jeweils für Phenyl stehen. Innerhalb dieser neuen Verbindungen sind zwei wichtige Gruppen zu nennen, nämlich Verbindungen, in welchen R^3 eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe bedeutet und Verbindungen, in welchen ein oder mehrere Substituenten R^1 bis R^4 eine substituierte oder unsubstituierte Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl- oder aromatische Heterocyclylgruppe bedeuten.

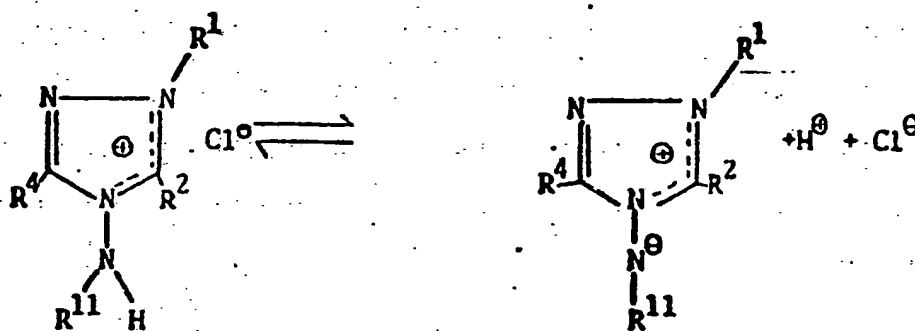
Weiterhin schafft die vorliegende Erfindung auch Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen, die im folgenden zur Herstellung der Verbindungen im allgemeinen beschrieben werden, jedoch auch zur Herstellung der neuen Verbindungen angewendet werden können.

Die gestrichelte Linie in Formel I bedeutet, daß die Struktur der Verbindung zwischen



liegt. Pro Satz Bedeutungen der Symbole wurde nur eine einzige Verbindung als involviert gefunden, und nicht zwei Isomere. Für die gestrichelte Linie in Formel II gilt das gleiche.

Wie ersichtlich, sind die Verbindungen der Formel II ein inneres Salz und die der Formel I ein äußeres Salz, wobei die Verbindungen der Formel II nach Möglichkeit das entsprechende innere Salz der Verbindung von Formel I sind, in welcher R^3 für $-NHR^5$ steht. Zur inneren Salzbildung muß R^5 eine Gruppe $-SO_2R^7$ oder $-CZR^7$ gemäß obiger Definition, d.h. eine Gruppe R^{11} , bedeuten. In wässrigen Lösungen dieser Verbindungen der Formel I liegt ein Gleichgewicht mit den Verbindungen der Formel II vor, wie z.B.



Solche Paare von Verbindungen sind gewöhnlich von analoger Wirksamkeit. Unterschiede in der Löslichkeit usw., der beiden Arten können zu unterschiedlichen Aktivitäten bei diesen führen.

Da in den Verbindungen der Formel I das Kation für die Wirksamkeit z.B. auf die Pflanzenphysiologie verantwortlich ist, kann allgemein jedes Anion verwendet werden; es kann unter Berücksichtigung anderer Faktoren, wie z.B. die Zweckmäßigkeit der Herstellung des Kations, ausgewählt werden. X^\ominus kann z.B. für Cl^\ominus , Br^\ominus , I^\ominus , NO_3^\ominus , $1/2 SO_4^{2\ominus}$, ClO_4^\ominus , $1/3 PO_4^{3\ominus}$, BF_4^\ominus , FSO_3^\ominus , CH_3COO^\ominus , OH^\ominus , $1/2 CO_3^{2\ominus}$, HCO_3^\ominus , Br_3^\ominus , I_3^\ominus , RSO_3^\ominus stehen, wobei R eine Alkyl-, Aryl-, Alkoxyaryl- oder Alkylarylgruppe bedeutet; oder es kann RSC_4^\ominus sein, wenn R eine Alkylgruppe bedeutet;

Mehrwertige Anionen, wie Sulfat und Phosphat, können neben dem 1,2,4-Triazoliumkation ein Kation, z.B. ein Proton oder ein

Alkali- oder Erdalkalimetall, assoziiert haben. Der Einfachheit halber werden diese Anionen als nicht weiter ionisiert dargestellt, obgleich dies möglicherweise der Fall ist. Beispiele sind NaSO_4^{\ominus} , KPO_4^{\ominus} , MgPO_4^{\ominus} , HSO_4^{\ominus} und NaHPO_4^{\ominus} .

Gewöhnlich steht X vorzugsweise für Chlorid, Bromid, Jodid, Acetat, Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfat, p-Toluolsulfonat, Perchlorat oder Alkylsulfonat. Wenn R^1 für eine Alkylgruppe und X^{\ominus} für Alkylsulfat steht, dann ist der einfachen Herstellung wegen die Alkylgruppe des Alkylsulfates zweckmäßig dieselbe wie R^1 , d.h. z.B. beide sind Methyl oder Äthyl. X^{\ominus} steht vorzugsweise für Halogenid oder Alkylsulfat, insbesondere Chlorid, Bromid, Methyl- oder Äthylsulfat.

Das innere Salz der Formel II kann durch Umsetzung des äußeren Salzes der Formel I, in welcher R^3 für -NHR^5 steht und R^5 eine Gruppe $\text{-SO}_2\text{R}^7$ oder -CZR^7 gemäß obiger Definition, d.h. eine Gruppe R^{11} , ist, mit einer Base, wie Natriumhydroxid, hergestellt werden. Die Reaktion erfolgt gewöhnlich in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittel und kann z.B. bei einer Temperatur von $0-50^{\circ}\text{C}$. durchgeführt werden.

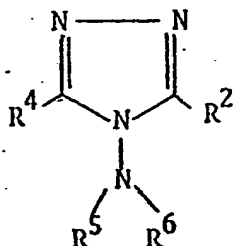
Das äußere Salz der Formel I, in welcher R^3 für $\text{R}^{51}\text{-R}^6$ steht und R^5 für eine Gruppe R^{11} steht, kann durch Umsetzung eines inneren Salzes der Formel II mit einer Verbindung der Formel R^6X hergestellt werden. Die Reaktion erfolgt gewöhnlich in einem inerten Lösungsmittel und kann bei einer Temperatur von z.B. $0-200^{\circ}\text{C}$. durchgeführt werden. Wenn R^6 ein Wasserstoffatom bedeutet, wird ein äußeres Salz der Formel I hergestellt, das das Gegenstück zum inneren Salz der Formel II ist; hat R^6 jedoch eine andere Bedeutung als Wasserstoff (z.B. wenn die Verbindung der Formel R^6X

7

2653447

hergestellte
Dimethylsulfat ist), dann hat das/äußere Salz der Formel I kein
Gegenstück der Formel II.

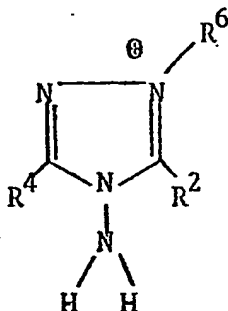
Die Verbindungen der Formel I, in welchen R^3 für R^5-N-R^6 steht,
werden vorzugsweise hergestellt durch Quaternisieren eines 1,2,4-
Triazols der Formel:



(III)

mit einer Verbindung der Formel R^1X , wobei R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 und
X die in Formel I oder II angegebene Bedeutung haben. Die Quater-
nisierung kann mit oder ohne inertes Lösungsmittel und bei einer
Temperatur von z.B. 0-200°C. durchgeführt werden.

Das 1,2,4-Triazol der Formel III, in welcher R^5 Wasserstoff be-
deutet, kann durch Erhitzen eines 4-Amino-1,2,4-triazoliumderi-
vates der Formel



X^\ominus

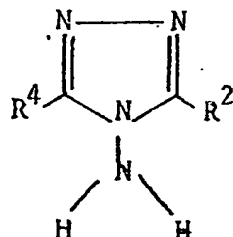
(IV)

in Anwesenheit einer Säure, wie Natriumhydroxid hergestellt
werden, wobei R^2 , R^4 , R^6 und X^\ominus die in Formel I oder II angege-
bene Bedeutung haben. Die Reaktion erfolgt gewöhnlich in Anwesen-
heit eines inertes Lösungsmittels, wie Wasser, und z.B. bei einer
Temperatur von 50-150°C.

709823/1028

2653447

Das 4-Amino-1,2,4-triazoliumderivat der Formel IV kann durch Quaternisieren eines 4-Amino-1,2,4-triazolderivates der Formel:



(V)

mit einer Verbindung der Formel R^6X hergestellt werden, wobei R^2 , R^4 , R^6 und X die in Formel I oder II angegebene Bedeutung haben. Die Quaternisierung kann mit oder ohne inertes Lösungsmittel und bei einer Temperatur von z.B. $0-200^{\circ}\text{C}$. durchgeführt werden.

Die Verbindungen der Formel III, in welcher R^5 für $-\text{SO}_2R^7$ oder $-\overset{\text{A}}{\text{C}}\text{ZR}^7$ steht, können durch Umsetzung der entsprechenden Verbindung der Formel III, in welcher R^5 für ein Wasserstoffatom steht, mit einem Halogenid oder Anhydrid der Formel R^5Y oder $R^5\text{OR}^5$ hergestellt werden, wobei Y ein Halogen, gewöhnlich Chlor, bedeutet. Die Reaktion erfolgt gewöhnlich in Anwesenheit eines inertes Lösungsmittels und bei einer Temperatur von z.B. $50-150^{\circ}\text{C}$.

Die Verbindungen der Formel III, in welcher R^5 für $-\overset{\text{A}}{\text{C}}-\text{NH}.R^8$ steht, können durch Umsetzung der entsprechenden Verbindung, in welcher R^5 für ein Wasserstoffatom steht, mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat der Formel $R^8\text{NCO}$ oder $R^8\text{NCS}$ hergestellt werden. Die Reaktion erfolgt gewöhnlich bei $0-150^{\circ}\text{C}$., z.B. bei Zimmertemperatur, in einem organischen Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril oder einem Kohlenwasserstoff, wie Toluol, und vorzugsweise - wenn A für ein Schwefelatom steht - auch in Anwesenheit eines Katalysators (gewöhnlich ein tertiäres Amin, wie Triäthylamin oder Pyridin, oder eine Organozinnverbin-

709823/1028

ding, wie Dibutylzinndiacetat).

Die Verbindungen der Formel III, in welcher R^5 und R^6 beide für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe stehen oder zusammen eine Gruppe $=CR^9R^{10}$ bedeuten, können durch Umsetzung einer Verbindung der Formel $R^2C=N-N=CR^4$ mit einer Hydrazinverbindung der Formel $R^5R^6NNH_2$ hergestellt werden.

Wenn R^5 und R^6 für eine Gruppe $=CR^9R^{10}$ stehen, kann die Verbindung der Formel III z.B. mit Natriumborhydrid zu einer weiteren Verbindung der Formel III reduziert werden, in welcher R^5 für Wasserstoff und R^6 für die Gruppe $-CHR^9R^{10}$ steht.

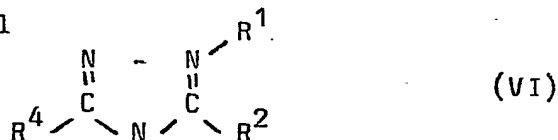
Die Verbindungen der Formel I, in welcher R^5 und R^6 zusammen für eine Gruppe der Formel $=CR^9R^{10}$ stehen, können durch Umsetzung der entsprechenden Verbindung, in welcher R^5 und R^6 jeweils für ein Wasserstoffatom stehen, mit einem Aldehyd oder Keton der Formel R^9COR^{10} hergestellt werden, wobei R^9 und R^{10} die in Formel I genannte Bedeutung haben. Die Reaktion erfolgt gewöhnlich in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels und z.B. bei einer Temperatur von 50-200°C. Eine Verbindung der Formel V kann auch mit einer Verbindung der Formel R^9COR^{10} umgesetzt und das Produkt anschließend quaternisiert werden.

Die Verbindungen der Formel I, in welcher R^5 für $-SO_2R^7$ oder $-C-ZR^7$, d.h. die Gruppe R^{11} , steht, können durch Umsetzung der entsprechenden Verbindung der Formel I oder II, in welcher R^5 für ein Wasserstoffatom steht, mit einem Halogenid oder Anhydrid der Formel R^5Y oder R^5OR^5 hergestellt werden. Die Reaktion erfolgt

gewöhnlich in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels und kann z.B. bei 50-150°C. durchgeführt werden. Ist überschüssige Base anwesend, dann kann die erhaltene Verbindung der Formel I direkt in eine Verbindung der Formel II umgewandelt werden.

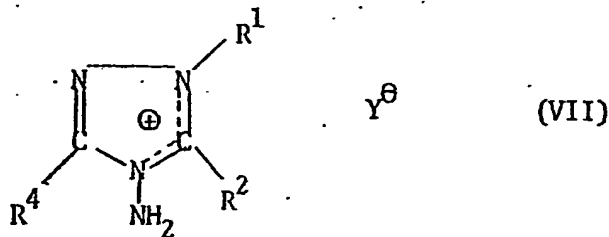
Die Verbindung der Formel I, in welcher R⁵ für $\overset{\text{A}}{\text{C}}\text{-NH}\cdot\text{R}^8$ steht, kann durch Umsetzung der entsprechenden Verbindung, in welcher R⁵ für Wasserstoff steht, mit einem Isocyanat oder Isothiocyanat der Formel R⁸NCO oder R⁸NCS hergestellt werden. Die Reaktion erfolgt gewöhnlich bei einer Temperatur von 0-150°C., z.B. bei Zimmertemperatur, in einem organischen Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril oder einem Kohlenwasserstoff, wie Toluol, und vorzugsweise - wenn A ein Schwefelatom bedeutet - auch in Anwesenheit eines Katalysators, gewöhnlich ein tertiäres Amin, wie Triäthylamin oder Pyridin, oder eine Organozinnverbindung, wie Dibutylzinndiacetat.

Die Verbindungen der Formel I, in welcher R³ eine Gruppe gemäß der Definition für R¹ steht, können hergestellt werden durch Umsetzung eines Triazols der Formel



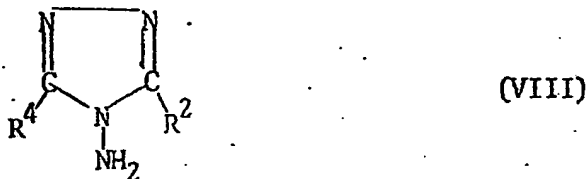
in welcher R¹, R² und R⁴ die in Formel I oder II genannte Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel R³X, wobei X die in Formel I angegebene Bedeutung hat und R³ der in Formel I für R¹ angegebenen Bedeutung entspricht. Die Reaktion erfolgt zweckmäßig durch Erhitzen.

Die Verbindungen der Formel VI können hergestellt werden, indem man ein 4-Aminotriazoliumsalz der Formel:



in welcher R^1 , R^2 und R^4 die in Formel I oder II angegebene Bedeutung haben und Y^8 ein Äquivalent eines Anions bedeutet, mit salpetriger Säure umgesetzt. Die salpetrige Säure wird zweckmäßig in bekannter Weise in situ gebildet, z.B. durch Reaktion zwischen einem Alkalimetallnitrit, wie Natriumnitrit, und einer Mineralsäure, wie Salzsäure, unter Kühlen.

Die Verbindungen der Formel VII können aus den entsprechenden Verbindungen der Formel:



in welcher R^2 und R^4 die in Formel I oder II angegebene Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel R^1Y , in welcher R^1 die in Formel I oder II angegebene Bedeutung hat und Y wie oben definiert ist, hergestellt werden. Die Reaktion erfolgt zweckmäßig durch Erhitzen.

Die erfindungsgemäßen Verfahren können z.B. bei einem Druck von 0,5-10, vorzugsweise 1-1,1, at durchgeführt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine neue Verbindung gemäß obiger Definition mit der Formel I, in welcher R^1 für eine Alkylgruppe, vorzugsweise eine C_{1-6} Alkylgruppe, wie Methyl oder Äthyl, steht und R^3 für R^5-N-R^6 steht, durch Quaternisieren des

entsprechenden 1,2,4-Triazols der Formel III mit einer Verbindung der Formel R^1X , wie Dimethyl- oder Diäthylsulfat oder Methyl- oder Äthylbromid, wobei X für Alkylsulfat, wie Methyl- oder Äthylsulfat, oder Bromid steht, und R^1 eine Alkylgruppe, wie Methyl oder Äthyl bedeutet, hergestellt.

Die Verbindungen der Formel III, in welcher mindestens ein R^2 und R^4 R^4 oder beide R^5 und R^6 eine andere Bedeutung als Wasserstoff oder Methyl haben, sind selbst neue, durch die vorliegende Erfindung geschaffene Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen entsprechen einerseits der Formel II oder Formel I, wobei R^3 für die Gruppe R^5-N-R^6 steht. Eine bevorzugte Gruppe innerhalb dieser Klasse sind Verbindungen, in welchen

R^1 eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe bedeutet; und R^2 und R^4 gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkylthiogruppe stehen. Innerhalb dieser Gruppe sind in einer Ausführungsform R^2 und R^4 gleich oder verschieden und stehen jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkylthiogruppe.

In einer besonderen Ausführungsform innerhalb dieser Klasse sind R^2 und R^4 gleich oder verschieden und stehen jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder Alkylthiogruppe.

Weiterhin entsprechen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I, in welcher R^3 für eine gemäß R^1 definierte Gruppe steht. In einer bevorzugten Gruppe innerhalb dieser Klasse sind R^1 und R^3 gleich oder verschieden und stehen jeweils für eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Aralkyl- oder aromatische Heterocyclylgruppe.

Wenn R^1 bis R^4 eine substituierte Gruppe bedeuten, können die Substituenten z.B. ausgewählt werden aus der Gruppe von Halogen, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfonyl, Alkylsulfinyl, Acyl, Nitro, Cyan, Carboxy, verestertes, versalztes oder amidiertes Carboxy (z.B. Alkoxycarbonyl), Amino, substituiertes Amino (z.B. durch 1 oder 2 Alkylgruppen) und (mit Ausnahme, wenn sie substituiertes Alkyl bedeuten) Alkyl. Wenn R^5 oder R^6 eine substituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe oder R^9 oder R^{10} eine substituierte Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe bedeuten, können die Substituenten z.B. ausgewählt sein aus Halogen, Alkoxy und Nitro und - wenn R^5 , R^6 , R^9 oder R^{10} eine substituierte Arylgruppe bedeuten - Alkyl. Jede substituierte Arylgruppe kann z.B. m-Tolyl oder p-Tolyl sein. Bevorzugte Substituentengruppen sind z.B. Fluor, Brom, Chlor, Methoxy, Äthoxy, Methylthio, Äthylthio, Methylsulfinyl und Methylsulfonyl.

Wo die angegebenen Symbole eine substituierte Aralkylgruppe bedeuten, stehen die Substituenten gewöhnlich auf dem Arylteil der Gruppe.

Wenn die angegebenen Symbole eine substituierte oder unsubstituierte Gruppe bedeuten, ist diese vorzugsweise unsubstituiert. Im Fall der Substituierung sind die Substituenten gewöhnlich

gleich, z.B. alle sind Chlor oder Methyl, und vorzugsweise ist jede derartige substituierte Gruppe monosubstituiert.

(auch kombiniert, wie in Alkylthio oder Alkoxy)
Jede Alkylgruppe der obigen Symbole/hat vorzugsweise 1-15, z.B. 1-10, insbesondere 1-6, C-Atome, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl oder Hexyl. Jede Alkenyl- oder Alkynylgruppe hat vorzugsweise 2-6 C-Atome, wie Vinyl oder Äthynyl oder insbesondere Allyl oder Propargyl. Jede Cycloalkylgruppe hat vorzugsweise 3-7 C-Atome, wie Cyclohexyl oder Cyclopentyl. Jede Cycloalkenylgruppe hat vorzugsweise 3-7 C-Atome, wie Cyclopentenyl oder insbesondere Cyclohexenyl. Jede Arylgruppe ist vorzugsweise Phenyl. Jede Aralkylgruppe ist vorzugsweise Phenylalkyl, z.B. mit 7-10 C-Atomen, wie insbesondere Benzyl. Jedes Halogenatom ist vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Chlor. Jede Acylgruppe ist vorzugsweise eine Alkanoylgruppe mit 1-7, z.B. 2-7, C-Atomen, wie Formyl, Acetyl oder Isobutyryl.

Wenn ein R^1 bis R^4 eine substituierte oder unsubstituierte Heterocyclgruppe bedeutet, ist sie vorzugsweise eine monocyclische Gruppe und enthält vorzugsweise Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel als einziges Heteroringelement. Bevorzugte derartige Gruppen sind Furyl, Pyranyl, Pyrrolyl, Pyridyl, quaternisiertes Pyridyl und Thienyl.

So bedeutet R^1 vorzugsweise eine C_{1-6} Alkylgruppe, eine C_{2-6} Alkenylgruppe, eine C_{2-6} Alkynylgruppe, eine C_{3-7} Cycloalkylgruppe, eine C_{3-7} Cycloalkenylgruppe, Phenyl, eine C_{7-10} Phenylalkylgruppe, Furyl, Pyranyl, Pyrrolyl, Pyridyl, quaternisiertes Pyridyl oder Thienyl, wobei die Gruppen unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe von Halogen, Hydroxy, Mercapto, C_{1-6} Alkoxy, C_{1-6} Alkylthio, C_{1-6} Alkylsulfonyl, C_{1-6}

Alkylsulfinyl, C_{1-7} Alkanoyl, Nitro, Cyan, Carboxy, verestertes, versalztes oder amidiertes Carboxy, Amino, durch 1 oder 2

C_{1-6} Alkylgruppen substituiertes Amino und - mit Ausnahme, wenn R^1 substituiertes Alkyl bedeutet - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können; R^2 und R^4 sind gleich oder verschieden und stehen jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-15} Alkylgruppe, eine C_{1-15} Alkylthiogruppe, eine C_{2-6} Alkenylgruppe, eine C_{2-6} Alkynylgruppe, eine C_{3-7} Cycloalkylgruppe, Phenyl, Phenylthio, Phenylalkyl mit 7-10 C-Atomen, eine C_{7-10} Phenylalkylthiogruppe, Furyl, Pyranyl, Pyrrolyl, Pyridyl, quaternisiertes Pyridyl oder Thienyl, wobei die Gruppen unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe von Halogen, Hydroxy, Mercapto, C_{1-6} Alkoxy, C_{1-6} Alkylthio, C_{1-6} Alkylsulfonyl, C_{1-6} Alkylsulfinyl C_{1-7} Alkanoyl, Nitro, Cyan, Carboxy, verestertes, versalztes oder amidiertes Carboxy, Amino, durch 1 oder 2 C_{1-15} Alkylgruppen substituiertes Amino, C_{2-6} Alkenyl, C_{2-6} Alkynyl, C_{3-7} Cycloalkyl und - mit Ausnahme, wenn sie für substituiertes Alkyl stehen - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können;

R^3 steht für eine gemäß R^1 definierte Gruppe oder die Gruppe R^5-N-R^6 , wobei R^6 ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-15} Alkylgruppe, eine C_{2-6} Alkenyl- oder Alkynylgruppe, eine C_{3-7} Cycloalkylgruppe, eine C_{7-10} Phenylalkylgruppe oder eine Phenylgruppe bedeutet, die unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe von Halogen, C_{1-6} Alkoxy, Nitro und - mit Ausnahme, wenn R^6 eine substituierte Alkylgruppe bedeutet - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können;

R^5 steht für ein Wasserstoffatom, $-SO_2R^7$ oder $-C^A ZR^7$, wobei A ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet, Z eine einfache Bindung, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Gruppe $-NR^8$ ist, R^7 eine C_{1-6} Alkylgruppe, Phenyl oder eine C_{7-10} Phenylalkylgruppe bedeutet und R^8 ein Wasserstoffatom oder eine gemäß R^7 definierte Gruppe bedeutet; oder es ist eine C_{1-6} Alkylgruppe, eine C_{2-6} Akenyl- oder Alkinylgruppe, eine C_{3-7} Cycloalkylgruppe, eine C_{7-10} Phenylalkylgruppe oder eine Phenylgruppe, die unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe von Halogen, C_{1-6} Alkoxy, Nitro und - mit Ausnahme, wenn R^5 eine substituierte Alkylgruppe bedeutet - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können; oder R^5 und R^6 bedeuten zusammen eine Gruppe der Formel $=CR^9R^{10}$, wobei R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-6} Alkylgruppe, Phenyl oder eine C_{7-10} Phenylalkylgruppe stehen, die unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe von Halogen, C_{1-6} Alkoxy, Nitro und - mit Ausnahme, wenn sie für eine substituierte Alkylgruppe stehen - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können; oder sie bilden gemeinsam eine C_{3-7} Alkylkette; und R^{11} steht für eine Gruppe $-SO_2R^7$ oder $-C^A ZR^7$ gemäß der unmittelbar obigen Definition.

In einer bevorzugten Ausführungsform steht R^1 für eine C_{1-10} Alkylgruppe, Phenyl oder eine C_{7-10} Phenylalkylgruppe, die unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe von Halogen, C_{1-6} Alkoxy, C_{1-6} Alkylthio, C_{1-6} Alkylsulfonyl, C_{1-6} Alkylsulfinyl, C_{1-7} Alkanoyl, z.B. C_{2-7} , Alkanoyl, Nitro und - mit Ausnahme, wenn R^1 eine substituierte Alkylgruppe bedeutet - mit

C_{1-6} Alkyl substituiert sein können;
 R^2 und R^4 können gleich oder verschieden sein und stehen jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-10} , z.B. C_{1-6} Alkylgruppe, eine C_{2-6} Alkenyl- oder Alkynylgruppe, eine C_{3-7} Cycloalkylgruppe, eine C_{3-7} Cycloalkenylgruppe, Phenyl, eine C_{7-10} Phenylalkylgruppe oder eine C_{1-6} Alkylthiogruppe, die unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe von Halogen, C_{1-6} Alkoxy, C_{1-6} Alkylthio, C_{1-6} Alkylsulfinyl, C_{1-6} Alkylsulfonyl, C_{1-6} Alkanoyl, Nitro und - mit Ausnahme, wenn sie eine substituierte Alkylgruppe bedeuten - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können;

R^3 steht für $R^5-\overset{\cdot}{N}-R^6$;

R^5 steht für ein Wasserstoffatom, $-\text{SO}_2R^7$ oder $-\overset{A}{\overset{||}{C}}R^7$, wobei A ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bedeutet, Z für eine einfache Bindung, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Gruppe $-\overset{\cdot}{N}R^8$ steht, R^7 eine C_{1-6} Alkylgruppe, Phenyl oder eine C_{7-10} Phenylalkylgruppe bedeutet und R^8 ein Wasserstoffatom oder eine gemäß R^7 definierte Gruppe steht; oder R^5 bedeutet eine C_{1-6} Alkylgruppe, eine C_{7-10} Phenylalkylgruppe oder Phenylgruppe, die unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe von Halogen, C_{1-6} Alkoxy, Nitro und - mit Ausnahme, wenn R^5 eine substituierte Alkylgruppe bedeutet - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können;

R^6 bedeutet ein Wasserstoffatom oder eine C_{1-6} Alkylgruppe, eine C_{7-10} Phenylalkylgruppe oder eine Phenylgruppe, die unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe von Halogen, C_{1-6} Alkoxy, Nitro und - mit Ausnahme, wenn R^5 eine substituierte Alkylgruppe bedeutet - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können;

oder R^5 und R^6 stehen zusammen für eine Gruppe der Formel $=CR^9R^{10}$, in welcher R^9 und R^{10} , die gleich oder verschieden sind, jeweils für ein Wasserstoffatom, eine C_{1-6} Alkylgruppe, Phenyl oder eine C_{7-10} Phenylalkylgruppe stehen, die unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Substituenten aus der Gruppe von Halogen, C_{1-6} Alkoxy, Nitro und - mit Ausnahme, wenn sie für eine substituierte Alkylgruppe stehen - C_{1-6} Alkyl substituiert sein können; R^{11} steht für eine Gruppe $-SO_2R^7$ oder $-\overset{A}{C}ZR^7$ gemäß obiger Definition.

Eine bevorzugte Gruppe der neuen Verbindungen haben ebenfalls diese bevorzugte Bedeutung der Symbole, sofern sie unter die Definition der obigen neuen Verbindungen fallen.

R^2 und R^4 sind vorzugsweise gleich.

Besondere Bedeutungen der Symbole sind in den Beispielen aufgeführt.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel I oder II, in welchen R^1 Alkyl bedeutet, R^2 und R^4 jeweils für Aryl, Alkyl oder eine durch Alkyl monosubstituierte Arylgruppe stehen, R^3 für R^5-N-R^6 steht, R^5 ein Wasserstoffatom oder Alkyl bedeutet und R^6 für Alkyl steht.

Die äußeren Salze der Formel I werden bevorzugt.

Besondere Verbindungen umfassen die Salze der Kationen:

- 1,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazolium
- 1,4-Dimethyl-3,5-di-(p-tolyl)-1,2,4-triazolium
- 3,5-Di-p-(chlorphenyl)-1-äthyl-4-methyl-1,2,4-triazolium
- 1-Äthyl-4-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazolium

1,4-Dimethyl-3,5-di-(m-tolyl)-1,2,4-triazolium

1-Methyl-4-äthyl-3,5-di-(m-tolyl)-1,2,4-triazolium

1,3-Diphenyl-4,5-diäthyl-1,2,4-triazolium

1,3-Diphenyl-5-äthyl-4-methyl-1,2,4-triazolium und

1,3-Diphenyl-4,5-dimethyl-1,2,4-triazolium

1,4-Dimethyl-3,5-di-n-pentyl-1,2,4-triazolium

1-Methyl-3,5-di-n-pentyl-4-äthyl-1,2,4-triazolium,

insbesondere die Chloride, Bromide, Methylsulfate und Äthylsulfate derselben.

Besonders bevorzugte Verbindungen umfassen die Kationen von:

4-Amino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazolium

4-Methylamino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazolium

4-Methylamino-1-methyl-3,5-di-(3-methylphenyl)-1,2,4-triazolium

4-Methylamino-1-äthyl-3,5-di-(3-methylphenyl)-1,2,4-triazolium

eine Mischung aus 4-Methylamino-1-äthyl-3-phenyl-5-n-pentyl-1,2,4-triazolium und 4-Methylamino-1-äthyl-3-n-pentyl-5-phenyl-1,2,4-triazolium

4-Amino-1-n-hexyl-1,2,4-triazolium

4-Amino-1-n-decyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazolium

4-n-Pentylamino-1-n-pentyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazolium

4-n-Pentylamino-1-(3-methylbutyl)-3,5-dimethyl-1,2,4-triazolium

4-n-Hexylamino-1-n-pentyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazolium

4-Amino-1-n-nonyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazolium

4-Amino-1-n-decyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazolium

4-Methylamino-1-methyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazolium

4-Äthylamino-1-n-pentyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazolium

4-Amino-1-(3-methylbutyl)-3,5-di-n-pentyl-1,2,4-triazolium

4-Methylamino-1-methyl-3,5-di-n-pentyl-1,2,4-triazolium

4-Äthylamino-1-methyl-3,5-di-n-pentyl-1,2,4-triazolium

4-Amino-1-methyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazolium

4-Amino-1-äthyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazolium

4-Methylamino-1-methyl-3,5-di-cyclopentyl-1,2,4-triazolium

4-Amino-1-methyl-3,5-di-n-cotyl-1,2,4-triazolium

4-Methylamino-1-äthyl-3,5-dicyclopentyl-1,2,4-triazolium

4-Amino-1-methyl-3,5-di-n-hexyl-1,2,4-triazolium

4-Amino-1-äthyl-3,5-di-n-hexyl-1,2,4-triazolium

4-Amino-1-äthyl-3,5-di-n-octyl-1,2,4-triazolium

4-Methylamino-1-methyl-3,5-di-n-octyl-1,2,4-triazolium.
4-Methylamino-1-äthyl-3,5-di-n-octyl-1,2,4-triazolium
4-Methylamino-1-methyl-3,5-dicyclohexyl-1,2,4-triazolium und
4-Amino-1-methyl-3,5-di-(p-tolyl)-1,2,4-triazolium

insbesondere die Chloride oder Bromide und die Methylsulfate
der 1-Methylverbindungen und die Äthylsulfate der 1-Äthylverbindungen.

Besonders bevorzugt werden:

4-Methylamino-1-äthyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazolium
4-Methylamino-1-äthyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazolium
4-Amino-1-methyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazolium
4-Amino-1-methyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazolium
4-Methylamino-1-methyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazolium
4-Methylamino-1-äthyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazolium
4-Methylamino-1-äthyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazolium
4-Methylamino-1-n-propyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazolium
4-Methylamino-1-n-pentyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazolium
4-Methylamino-1,3,5-tri-n-butyl-1,2,4-triazolium
4-Äthylamino-1,3,5-tri-n-butyl-1,2,4-triazolium
4-Äthylamino-1-(3-methylbutyl)-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazolium
4-Äthylamino-1-isobutyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazolium
4-n-Pentylamino-1-(4-methylbutyl)-3,5-diäthyl-1,2,4-triazolium
4-Methylamino-1-allyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazolium
4-n-Propylamino-1-n-hexyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazolium
4-n-Pentylamino-1-n-butyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazolium

insbesondere die Chloride, Bromide, Methylsulfate und Äthylsulfate
derselben.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind Pestizide und Pflanzen-
wachstumsregulatoren; sie ^{wirken} besonders aktiv auf die Pflanzenphysiolo-
gie, indem sie das Wachstum der Pflanzen beeinflussen, so daß sie
als Herbizide oder Wachstumsregulierungsmittel verwendet werden
können. Weiterhin sind sie Fungizide. Sie sind äußerst zweckmäßig
zur Bekämpfung von monocotyledonen oder dicotyledonen Unkräutern

in Nutzpflanzen. Daher eignen sie sich besonders bei der Bekämpfung von wildem Hafer, *Avena fatua*, *A. sterilis* und *A. ludoviciana* in Weizen und Gerste, indem sie den wilden Hafer abtöten oder retardieren, so daß Weizen oder Gerste weiterwachsen und diesen ersticken können. Sie können auch zur Bekämpfung von Unkraut in anderen Nutzpflanzen verwendet werden, die einem Befall durch wilden Hafer unterliegen, wie Zuckerrüben, Sojabohnen, Futtergemüse, Mais, grüne und "navy" Bohnen, Lolch, Brassicae (insbesondere Ölsamenraps), Flachs, Sonnenblumen, Erbsen oder Kartoffeln. Weiter können sie Unkraut in Nutzpflanzen, wie Baumwolle, Sorghum, Erdnüsse, Reis, Zuckerrohr, Tabak oder Tomaten bekämpfen. Neben wildem Hafer bekämpfen sie auch Schwarzgras (*Alopecurus myosuroides*), Straußgras (*Agrostis* spp), barnyard-Gras (*Echinochloa crusgalli*) und Crabgrass (*Digitaria* spp). Wirksamkeit wurde auch gegen *Amaranthus retroflexus* und "yellow nutsedge" nachgewiesen. Zur Verwendung als Fungizide sind die Verbindungen auch zum Bekämpfen von fungalen Erkrankungen von Nutzpflanzen, wie Tabak sowie Getreide, Kartoffeln, grüne und "navy" Bohnen, Tomaten oder Reis, insbesondere Weizen oder Gerste, geeignet.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden normalerweise in Form von Präparaten verwendet, die durch Mischen der Bestandteile hergestellt werden können. Gewöhnlich werden die Präparate in Form von Konzentraten, hergestellt, die z.B. 0,5-85 % erfindungsgemäße Verbindung enthalten; diese werden dann mit Wasser oder einem Kohlenwasserstoff, gewöhnlich mit Wasser, zur Verwendung in einer Konzentration von 0,05-5 % der Verbindung verdünnt, obgleich bei Verwendung in äußerst geringem Volumen die Konzentration höher,

z.B. bis zu 20 %, liegen können. Falls nicht anders angegeben, sind in der vorliegenden Anmeldung alle Prozentangaben und Teile Gew.-% und Gew.-Teile.

Die Präparate enthalten normalerweise ein oberflächenaktives Mittel und/oder einen Träger.

Der Träger kann eine Flüssigkeit, wie Wasser sein (z.B. das zum Verdünnen eines Konzentrates zur Aufbringung verwendete Wasser). Wird Wasser als Träger in einem Konzentrat verwendet, kann gegebenenfalls auch ein organisches Lösungsmittel als Träger anwesend sein, obgleich dies gewöhnlich nicht der Fall ist. Zweckmäßig ist ein oberflächenaktives Mittel anwesend.

Wasserlösliche Verbindungen können als wässrige Lösungen mit oder ohne oberflächenaktives Mittel verwendet werden.

Der Träger kann auch eine andere Flüssigkeit als Wasser, z.B. ein organisches Lösungsmittel, wie ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, z.B. ein Kohlenwasserstoff mit einem Siedebereich von 130-270°C., sein, in welchem die Verbindung gelöst oder suspendiert ist. Ein ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel enthaltendes Konzentrat enthält zweckmäßig auch ein oberflächenaktives Mittel, so daß das Konzentrat als selbstemulgierbares Öl beim Mischen mit Wasser wirkt. Die Flüssigkeit kann ein wasser-mischbares Lösungsmittel, wie 2-Methoxyäthanol, Methanol, Propylenglykol, Diäthylenglykol, Diäthylglykolmonoäthyläther, Formamid oder Methylformamid sein.

Der Träger kann ein fein zerteilter Feststoff sein. Geeignete Feststoffe sind z.B. Kalkstein, Tone, Sand, Glimmer, Kreide, Attapulgit, Diatomit, Perlit, Sepiolit, Kieselsäuren, Silicate, Ligno-

sulfonate, Torf und feste Düngemittel. Der Träger kann natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein oder ein modifiziertes natürliches Material sein.

Benetzbare, in Wasser lösliche oder dispergierbare Pulver können durch Mischen der Verbindung in fein zerteilter Form mit einem fein zerteilten Träger oder durch Aufsprühen der geschmolzenen Verbindung auf den fein zerteilten Träger, Mischen mit einem Netzmittel und einem Dispergierungsmittel und feines Vermahlen der gesamten Pulvermischung hergestellt werden.

Ein Aerosolpräparat kann man durch Mischen der Verbindung mit einem Treibmittel, z.B. einem polyhalogenierten Alkan, wie Dichlordifluormethan, und auch mit einem Lösungsmittel herstellen.

Ein fließbares Suspensionskonzentrat kann gebildet werden, wenn die Verbindung eine geringe Wasserlöslichkeit hat, indem man die Verbindung mit Wasser, einem Netzmittel und einem Suspendierungsmittel vermahlt.

Weiter kann man ein fließbares Suspensionskonzentrat bilden, in welchem der Träger ein Kohlenwasserstoff mit einem Siebereich von 130-270°C. anstelle von Wasser ist.

So kann das erfindungsgemäße Präparat z.B. ein Feststoff, wie ein Staub oder Körner, sein und einen festen Träger enthalten; oder es kann eine Flüssigkeit, z.B. ein emulgierbares Konzentrat, sein und einen flüssigen Träger enthalten, der ein Kohlenwasserstoff mit einem Siedebereich von 130-270°C. ist.

Die hier verwendete Bezeichnung "oberflächenaktives Mittel" ist im breiten Sinn gemeint und umfaßt die verschiedenen, als Emul-

gierungs-, Dispergierungs- und Netzmittel bezeichneten Materialien; diese sind bekannt.

Die verwendeten oberflächenaktiven Mittel können anionische oberflächenaktive Mittel, wie Seifen, Mono- oder Diester der Phosphorsäure mit Fettalkoholäthoxylaten oder Salze dieser Ester, Fettalkoholsulfate, wie Natriumdodecylsulfat, Natriumoctadecylsulfat oder Natriumcetyl-sulfat, äthoxylierte Fettalkoholsulfate, äthoxylierte Alkylphenolsulfate, Ligninsulfonate, Erdölsulfonate, Alkylarylsulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate oder niedrige Alkylnaphthalinsulfonate, z.B. Butylnaphthalinsulfonat, Salze von sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensaten, Salze von sulfonierten Phenol-Formaldehyd-Kondensaten oder komplexere Sulfonate, wie die Amdisulfonate, z.B. das sulfonierte Kondensationsprodukt von Ölsäure und N-Methyltaurin, oder die Dialkylsulfosuccinate, wie das Natriumsulfonat von Dioctylsuccinat umfassen. Anionische oberflächenaktive Mittel neigen bei Verwendung in manchen Formulierungen mit den erfindungsgemäßen kationischen Verbindungen zur Ausfällung. Selbstverständlich sollte jedes oberflächenaktive Mittel/^{so}ausgewählt werden, daß dieses für jede besondere geplante Formulierung vermieden wird.

Weiter können die oberflächenaktiven Mittel nicht-ionische Mittel, wie die Kondensationsprodukte von Fettsäureestern, Fettalkoholen, Fettsäureamiden oder fett-, alkyl- oder alkenylsubstituierten Phenolen mit Äthylenoxid, Fettester von mehrwertigen Alkoholäthern, wie Sorbitanfettsäureester, Kondensationsprodukte dieser Ester mit Äthylenoxid, z.B. Polyoxyäthylensorbitanfettsäureester, Blockmischpolymerisate von Äthylenoxid und Propylenoxid, acetylenische Glykole, wie 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diöl, oder

- 26 -
35
äthoxylierte acetylenische Glykole.

Außerdem können die oberflächenaktiven Mittel kationische Mittel, wie alkyl- und/oder arylsubstituierte quaternäre Ammoniumverbindungen, z.B. Cetyltrimethylammoniumbromid, oder äthoxylierte tertiäre Fettamine, umfassen.

Die bevorzugten oberflächenaktiven Mittel umfassen äthoxylierte Fettalkoholsulfate, Ligninsulfonate, Alkylarylsulfonate, Salze von sulfonierten Naphthalin-Formaldehyd-Kondensaten, Salze von sulfonierten Phenol-Formaldehyd-Kondensaten, Dialkylsulfosuccinate, Alkylphenoläthoxylate und Fettalkyläthoxylate.

Es werden nicht-ionische, oberflächenaktive Mittel bevorzugt.

Es wurde festgestellt, daß höhere Mengen an oberflächenaktivem Mittel, z.B. 5-50 % des Konzentrates, als normalerweise in handelsüblichen Pestiziden oder Pflanzenwachstumsregulierungspräparaten anwesend sind, die Aktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen erheblich erhöht, in manchen Fällen um das mehrfache der ursprünglichen Aktivität.

Das für diese potenzierende Wirkung verwendete oberflächenaktive Mittel kann aus den oben genannten Materialien ausgewählt werden; es ist vorzugsweise ein nicht-ionisches Mittel, insbesondere ein alkylsubstituiertes, mit Äthylenoxid kondensiertes Phenol, wie Tributylphenol, das mit 11 Mol Äthylenoxid kondensiert ist (unter dem Handelsnamen "Sapogenat T 110" erhältlich). Das potenzierende oberflächenaktive Mittel kann mit der erfindungsgemäßen Verbindung z.B. am Ort der Verwendung, etwa in einem Sprühtank, oder vorher, z.B. in einem Konzentrat gemischt werden. Die in einem Sprühgut

der erfindungsgemäßen Verbindung verwendete Menge des potenzierenden oberflächenaktiven Mittels beträgt vorzugsweise 0,1-5 %, insbesondere 1 %.

Die erfindungsgemäße aktive Verbindung kann mit einem anderen Pestizid, z.B. Herbizid, Insektizid oder Fungizid, oder mit einem anderen Pflanzenwachstumsregulierungsmittel gemischt werden. Die vorliegende Erfindung schafft eine "one-pack"-Form, in welcher die vorliegende Erfindung bereits mit einem anderen Pestizid oder Pflanzenwachstumsregulierungsmittel gemischt ist, sowie eine Einzelpackung zur Aufnahme der erfindungsgemäßen Verbindung und des anderen Pestizids oder Pflanzenwachstumsregulierungsmittel in getrennten Behältern zum Mischen, z.B. in einem Sprühtank, zwecks Aufbringung. Besonders vorteilhaft sind Mischungen mit einem anderen Herbizid. Die erfindungsgemäße Verbindung kann sequentiell mit einem anderen Herbizid, z.B. einem, das vor dem Pflanzen oder vor dem Sprossen einer Nutzpflanze aufgebracht wird und einem anderen, das nach dem Sprossen der Nutzpflanze aufgebracht wird.

Das andere Herbizid kann z.B. eine phenoxyaliphatische Säure, ein substituierter Harnstoff, Triazin, Phenol, Nitril, Bipyridyliumverbindung, substituierte Benzoesäure, halogenierte aliphatische Säure, Carbamat, Thiocarbamat, Chloracetamid, Diazin oder ein Arsenherbizid sein. In Bezug auf selektive herbizide Präparate zur Nachlaufverwendung kann die erfindungsgemäße Verbindung in Mischung z.B. mit einer substituierte phenoxyaliphatischen Säure verwendet werden; bei selektiven herbiziden Präparaten zur Vorlaufverwendung kann die erfindungsgemäße Verbindung in Mischung z.B. mit einem substituierten Harnstoff oder Triazin verwendet

werden; bei der sequentiellen selektiven herbiziden Verwendung kann man z.B. vor dem Sprossen der Nutzpflanzen S-2,3-Dichlorallyl-diisopropylthiocarbamat oder S-2,3,3-Trichlorallyl-diisopropylthiocarbamat und die erfindungsgemäße Verbindung nach dem Sprossen verwendet werden.

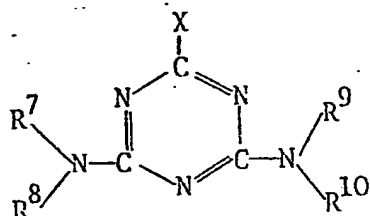
Die phenoxyaliphatische Säure umfaßt gewöhnlich alkyl- und/oder halogensubstituierte phenoxyaliphatische Säuren und ihre Salze, z.B. die Alkalimetall-, Amin- und Alkanolaminsalze, und funktionelle Derivate, wie Ester und Amide. Diese Verbindungen können eine solche Wirksamkeit haben, daß sie als handelsübliche Herbizide angesehen werden, oder sie können nur eine geringe herbizide Wirkung haben. Substituierte phenoxyaliphatische Säuren sind z.B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, 2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure, 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure, γ -2,4-Dichlorphenoxybuttersäure, γ -2-Methyl-4-chlorphenoxybuttersäure, α -2-Methyl-4-chlorphenoxypropionsäure, 2-(4-[2,4-Dichlorphenoxy]-phenoxy)-propionsäure und 2-(4-[4-Chlorphenoxy]-phenoxy)-propionsäure.

Der substituierte Harnstoff umfaßt gewöhnlich einen tri- oder tetra-substituierten Harnstoff, wie N¹-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-N,N-dimethylharnstoff, N¹-(3-Chlor-4-methylphenyl)-N,N-dimethylharnstoff, N¹-p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff, N-Butyl-N¹-(3,4-dichlorphenyl)-N-methylharnstoff, N¹-p-Chlorphenyl-O,N,N-trimethylisoharnstoff, N¹-p-Chlorphenyl-N-methoxy-N-methylharnstoff, N,N-Dimethyl-N¹-phenylharnstoff, 3-(4-Bromphenyl)-1-methoxy-1-methylharnstoff, 1-(2-Benzothiazolyl)-3-methylharnstoff,

2653447

N,N-Dimethyl-N'-(4-[1-methyläthyl]-phenyl)-harnstoff, N'-(3,4-Dichlorphenyl)-N-methoxy-N-methylharnstoff oder N,N-Dimethyl-N'-(3-(trifluormethyl)-phenyl)-harnstoff.

Das Triazinherbizid umfaßt gewöhnlich 2-Chlor-4-(1-cyan-1-methyl-amino)-6-äthylamino-1,3,5-triazin oder 2-Isopropylamino-4-(3-methoxypropylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin oder eine Verbindung der Formel:



in welcher X ein Halogenatom oder eine OY oder SY Gruppe bedeutet, wobei Y für eine Alkylgruppe steht; R⁷ und R⁹ sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff oder Alkyl, und R⁸ und R¹⁰ sind gleiche oder verschiedene Alkylgruppen, wie 2-Chlor-4,6-bis-äthylamino-1,3,5-triazin, 2-Chlor-4-äthylamino-6-diäthylamino-1,3,5-triazin, 2-Chlor-6-äthylamino-4-isopropylamino-1,3,5-triazin oder 2,4-Bis-(isopropylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazin.

Das Phenolherbizid umfaßt gewöhnlich 4,6-Dinitro-o-cresol, 4,6-Dinitro-2-sek.-butylphenol oder Pentachlorphenol. Das Nitrilherbizid umfaßt gewöhnlich 3,5-Dijod-4-hydroxybenzonitril, 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzonitril oder 2,6-Dichlorbenzonitril. Das Bipyridylumherbizid umfaßt gewöhnlich 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridylumdichlorid oder 1,1'-Äthylen-2,2'-bipyridylumdibromid. Das substituierte Benzoesäureherbizid umfaßt gewöhnlich 2,3,6-Trichlorbenzoesäure, 2-Methoxy-3,6-dichlorbenzoesäure oder N-(1,1-Dimethylpropinyl)-3,5-dichlorbenzamid. Das halogenierte aliphatische

709823/1028

Säureherbizid umfaßt gewöhnlich Trichloressigsäure oder 2,2-Dichlorpropionsäure. Das Carbamatherbizid umfaßt gewöhnlich Isopropyl-N-(3-chlorphenyl)-carbamat, 4-Chlor-2-butinyl-N-(3-chlorphenyl)-carbamat, Methyl-3-(m-tolylcarbamoyloxy)-phenylcarbamat oder D-N-Äthyl-2-(phenylcarbamoyloxy)-propionamid. Das Thiocarbamatherbizid umfaßt gewöhnlich S-Äthyl-N,N-dipropylthiocarbamat, S-Äthyl-N,N-diisobutylthiocarbamat, S-(2,3-Dichlorallyl)-N,N-diisopropylthiocarbamat, S-Äthyl-N-äthyl-N-cyclohexylthiocarbamat, S-Propylbutyläthylthiocarbamat oder S-(2,3,3-trichlorallyl)-N,N-diisopropylthiocarbamat. Das Chloracetamidherbizid umfaßt gewöhnlich N,N-Diallyl-2-chloracetamid oder N-Isopropyl-2-chloracetanilid. Das Diazinherbizid umfaßt gewöhnlich 5-Brom-6-methyl-3-sek.-butyluracil, 3-Cyclohexyl-5,6-trimethylenuracil, 5-Amino-4-chlor-2-phenyl-3-pyridazinon oder 1,2-Dihydropyridazin-3,6-dion. Das Arsenherbizid umfaßt gewöhnlich ein Salz der Methanarsonsäure oder Cacodylsäure. Andere, als zweites Herbizid verwendbare Herbizide sind z.B. 1,2-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazoliumion, Äthyl-N-benzoyl-N-(3,4-dichlorphenyl)alanin, N-Isobutyl-2-oxo-1-imidazolidincarboxamid, Aminotriazol, 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon, 4-Amino-3,5,6-trichlorpicolinsäure, N,N-Dimethyl-2,2-diphenylacetamid, 2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluormethylanilin, N-Butyl-N-äthyl-2,6-dinitro-4-trifluormethylanilin, S,S,S-Tributylphosphor-trithioat, 2-Äthoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranylmethylsulfonat, 4-Chlor-2-oxobenzothiazolin-3-yllessigsäure, 3-Isopropyl-2,1,3-benzothiadiazinon-(4)-2,2-dioxid, 3,5-Dibrom-4-hydroxybenzaldehyd, 2,4-Dinitro-phenyloxim, Methyl-2-chlor-3-(4-chlorphenyl)-propionat, 2-Chloräthyltrimethylammoniumchlorid, 4-Methylsulfonyloxy-2-butinyl-m-chlorcarbanilat, Isopropyl-2-(N-benzoyl-3-chlor-4-fluoranilino)-propionat, Methyl-2-(N-benzoyl-3-chlor-4-fluor-

anilino)-propionat, 2-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-ylmethyl)-2',6'-dimethylacetanilid, 2-Chlor-1-(3-äthoxy-4-nitrophenoxy)-4-trifluormethylbenzol, Methyl-2-(4-[2',4'-dichlorphenoxy]-phenoxy)-propionat oder Isobutyl-2-(4-[4'-chlorphenoxy]-phenoxy)-propionat.

Das andere Herbizid kann insbesondere ein solches sein, das ebenfalls wilden Hafer in Nutzpflanzen bekämpft.

In besonderen Ausführungsformen wird die erfindungsgemäße Verbindung, insbesondere eine oben genannte, bevorzugte oder besonders bevorzugte, wie z.B. 4-Methylamino-1-äthyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliumchlorid oder Äthylsulfat oder insbesondere 4-Methylamino-1-methyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliumchlorid oder Methylsulfat (a) in Mischung mit 4-Chlor-2-butinyl-3-chlorphenylcarbamate, 1,2-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazoliumion, α -2-Methyl-4-chlorphenoxypropionsäure, N'-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-N,N-dimethylharnstoff, N'-(3-Chlor-4-methylphenyl)-N,N-dimethylharnstoff oder Äthyl-N-benzoyl-N-(3,4-dichlorphenyl)-alanin oder (b) nach dem Sprossen der Nutzpflanzen verwendet, nachdem vor dem Sprossen S-2,3-Dichlorallyl-diisopropylthiocarbamat oder S-2,3,5-Trichlorallyl-diisopropylthiocarbamat verwendet wurde.

Die erfindungsgemäße Verbindung kann in Mischung oder Sequenz mit einem anderen Fungizid, insbesondere einem anderen Getreidefungizid, verwendet werden. Dieses kann z.B. "Maneb" (polymeres Mangan-äthylenbisdithiocarbamat), "Zineb" (Zinkäthylenbisdithiocarbamat), "Mancozeb" (eine Mischung aus "Maneb" und "Zineb"), Thiram (Tetramethylthiuramdisulfid), Ditalimfos (O,O-Diäthylphthalimidophosphonothioat), Tridemorph (2,6-Dimethyl-4-tridecylmorpholin),

Fluotrimazol (1- $\sqrt{\text{Diphenyl-(3-trifluormethylphenyl)-methyl}}$ -1,2,4-triazol), Ethirimol (5-Butyl-2-äthylamino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin), Triflorin (1,4-Di- $\sqrt{2,2,2\text{-Trichlor-1-formamidoäthyl}}$ -piperazin), Pyracarbolid (3,4-Dihydro-6-methylpyran-5-carboxanilid), Zineb-Äthylenthauramdisulfid-Addukt, Carbendazim (Methylbenzimidazol-2-ylcarbamat) Captafol (3a, 4,7,7a-Tetrahydro-N- $\sqrt{1,1,2,2\text{-Tetrachloräthansulfenyl}}$ -phthalimid), Thiophanat (1,2-Di- $\sqrt{3\text{-Äthoxycarbonyl-2-thioureido}}$ -benzol), Proprineb (polymeres Zinkpropylenbisdithiocarbamat), Oxycarboxin (2,3-Dihydro-6-methyl-5-phenylcarbamoyl)-1,4-oxathiin-4,4-dioxid), Chintozen (Pentachlornitrobenzol), Benomyl (Methyl-1- $\sqrt{\text{butylcarbamoyl}}$ -benzimidazol-2-ylcarbamat) und Benadanil (2-Jodbenzanilid) sein.

Die erfindungsgemäße Verbindung kann auch in Mischung oder Sequenz mit einem Insektizid, insbesondere einem Getreideinsektizid, verwendet werden. Dieses kann z.B. sein: Demeton-S-methyl (S-2-Äthylthioäthyl-0,0-dimethylphosphorthioat), Dimethoat (0,0-Dimethyl-S-methylcarbamoylmethylphosphordithioat), Formothion (S- $\sqrt{\text{N-Formyl-N-methylcarbamoylmethyl}}$ -0,0-dimethylphosphordithioat), Oxydemeton-methyl (S-2-Äthylsulfinyläthyl-0,0-dimethylphosphorthioat), Pirimicarb (2-Dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl-dimethylcarbamat), Thiometon (S-2-Äthylthioäthyl-0,0-dimethylphosphordithioat), BHC (Benzolhexachlorid), Aldrin (1,2,3,4,10,10-Hexachlor-1,4a,4,5,8,8a-hexahydro-exo-1,4-endo-5,7-dimethannaphthalin), Fenitrothion (0,0-Dimethyl-0-4-nitro-m-tolylphosphorthioat), Ome-thoat (0,0-Dimethyl-S-methylcarbamoylmethylphosphorthioat), Piri-misphos-methyl (0-2-Diäthylamino-6-methylpyrimidin-4-yl-0,0-di-methylphosphorthioat) und DDT (1,1,1-Trichlor-2,2-di- $\sqrt{\text{chlorphenyl}}$ -äthan).

Das Verhältnis der erfindungsgemäßen Verbindung zum anderen Herbizid oder Pflanzenwachstumsregulierungsmittel kann entsprechend den besonderen Verbindungen und der beabsichtigten Verwendung über einen weiten Bereich variieren; gewöhnlich liegt dieses Verhältnis zwischen 1:0,1 bis 1:15.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Mischung mit nicht-phytotoxischen Ölen, wie Agri-oil Plus, Sun Oil 11E oder Fyzol E, verwendet werden.

Die Verbindungen können in Mischung mit einer Substanz verwendet werden, die die Selektivität der Herbizide verbessert, wie N,N-Diallyl-2,2-dichloracetamid oder 1,8-Naphthalinanhydrid.

Die Verbindungen können in Mischung mit Ammoniumsulfat verwendet werden, das die Aktivität gewisser Herbizide verbessert. Dazu kann es z.B. in einer Menge von 0,5-20, z.B. 2, kg/ha aufgebracht und mit der erfindungsgemäßen Verbindung unmittelbar vor der Verwendung im Sprühtank gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Mischung mit Düngemitteln verwendet werden.

Wird eine Verbindung der Formel II verwendet, in welcher X^{\ominus} ein Äquivalent eines Anions einer starken Säure bedeutet (z.B. wenn die Verbindung ein Alkylsulfat ist), dann kann die Verbindung mit einer Base gemischt werden, wie Natriumacetat oder Natriumhydroxid, so daß die aufgebrachten Präparate nicht sauer sind und die Aufbringvorrichtung oder die behandelten Nutzpflanzen/schädigen nicht.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Gesamtherbizide sind gewöhnlich hohe Aufbringungsmengen, z.B. mindestens

10 kg /ha, z.B. 10-25 kg/ha, der Verbindungen erforderlich, wenn sie nicht mit anderen Herbiziden gemischt werden; in diesem Fall kann die Menge verringert werden.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als selektive Herbizide ist die verwendete Menge gewöhnlich wesentlich niedriger und kann z.B. 0,5-10, vorzugsweise 0,5-8, insbesondere 1-4, kg/ha betragen.

Bei der Verwendung der Verbindungen als Pflanzenwachstumsregulatoren sind gewöhnlich nur geringe Mengen von 0,1-4, vorzugsweise 0,5-1, kg/ha erforderlich.

Bei Verwendung als Fungizide sind die Verbindungen gewöhnlich in einer Menge von 1-6 kg/ha notwendig.

Da das Kation in den Verbindungen der Formel III für die Aktivität verantwortlich ist, ist es die Menge dieses Kations und nicht der Verbindung insgesamt, die bei den obigen Mengen zählt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auf Pflanzen, auf den Boden, Land, Meeresgebiete oder unbelebte oder gelagerte Materialien, wie Textilien, Papier, Leder oder Holz, aufgebracht werden, die gegen einen fungalen Befall anfällig sind. Sie werden vorzugsweise als Herbizide, insbesondere selektive Herbizide zur selektiven Bekämpfung von Unkraut durch Aufbringung auf einem Ort, an dem eine Nutzpflanze, insbesondere eine Getreidepflanze, wie Weizen oder Gerste, wachsen soll oder wächst, verwendet. So können die Verbindungen vor- oder nach dem Pflanzen der Nutzpflanzen aufgebracht werden. Sie können in Vorlauf- oder vorzugsweise in Nachlaufverwendung eingesetzt werden und eignen sich

insbesondere zur Bekämpfung von wildem Hafer, insbesondere in Getreide. Weiter können sie als Fungizide, insbesondere zur Bekämpfung fungaler Erkrankungen von Pflanzen, wie z.B. Getreidepulvermehltau, verwendet werden und schützen somit die Pflanzen vor Unkraut und Pilzbefall.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, ohne sie zu beschränken.

B e i s p i e l 1

Eine Mischung aus 236 Teilen 4-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol und 126 Teilen Dimethylsulfat wurde 10 Minuten auf 200°C. erhitzt. Dann wurde das Produkt abgekühlt und unter Petroleum vermahlen und abfiltriert. Der weiße Feststoff wurde getrocknet und lieferte 341 Teile (94 % Ausbeute) 4-Amino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat mit einem F. Von 52-60°C.

Analyse für $C_{16}H_{18}N_4O_4S$

ber.: C 53,02 H 5,01 N 15,46 %

gef.: C 52,55 H 5,34 N 15,04 %

B e i s p i e l 2

Eine Mischung aus 236 Teilen 4-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol und 126 Teilen Dimethylsulfat wurde 10 Minuten auf 200°C. erhitzt. Das erhaltene heiße Öl wurde in 2000 Teilen Wasser gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit 1000 Teilen normaler wässriger Natriumhydroxidlösung behandelt. Dann wurde die Mischung 2 Stunden mit gelegentlichem Rühren auf 100°C. erhitzt. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Isopropanol umkristallisiert und lieferte 134 Teile (54 % Ausbeute) 4-Methylamino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol mit einem F. von 195-196°C. Dann wurde dieses Produkt 10 Minuten auf 200°C. mit 67 Teilen Dimethylsulfat

erhitzt. Das erhaltene Öl wurde zum Verfestigen abgekühlt und unter Petroleum vermahlen. Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet und lieferte 169 Teile (84 % Ausbeute) 1-Methyl-4-methylamino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat.

Analyse für $C_{17}H_{20}N_4O_4S$

ber.: C 54,24 H 5,36 N 14,88 %

gef.: C 53,95 H 5,34 N 14,57 %

B e i s p i e l 3 bis 65

Nach den Verfahren von Beispiel 1 und 2 wurden unter Verwendung des entsprechenden Ausgangsmaterials und eines entsprechenden Sulfat- oder Halogenidquaternisierungsmittel die folgenden Verbindungen hergestellt:

- 3) 4-Amino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazolium-p-toluol-sulfonat; F. 57-60°C.
- 4) 4-Amino-1-methyl-3,5-bis-(4-methylphenyl)-1,2,4-triazolium-methylsulfat; F. 62-66°C.
- 5) 4-Amino-1-methyl-3,5-bis-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazolium-methylsulfat; F. 54-58°C.
- 6) 4-Amino-1-äthyl-3,5-bis-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazolium-äthylsulfat; hygroskopischer Feststoff
- 7) 4-Amino-1-äthyl-3,5-bis-(4-chlorphenyl)-1,2,4-triazolium-äthylsulfat; F. 62-65°C.
- 8) 4-Amino-1-äthyl-3,5-bis-(4-methylphenyl)-1,2,4-triazolium-äthylsulfat; F. 36-42°C.
- 9) 4-Amino-1-äthyl-3,5-bis-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazolium-äthylsulfat; F. 36-42°C.
- 10) 4-Methylamino-1-methyl-3,5-bis-(4-methoxyphenyl)-1,2,4-triazoliummethylsulfat; F. 56-58°C.
- 11) 4-Äthylamino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; F. 87-90°C.

- 12) 4-Methylamino-1-äthyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat; F. 148-151°C.
- 13) 4-Methylamino-1-äthyl-3,5-bis-(4-methylphenyl)-1,2,4-triazoliumäthylsulfat; hyroskopischer Feststoff
- 14) 4-Amino-1-benzyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliumchlorid; F. 96-98°C.
- 15) 4-Amino-3,5-dicyclohexyl-1-methyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; F. 160-168°C.
- 16) 4-Methylamino-3,5-dicyclohexyl-1-methyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; F. 116-120°C.
- 17) 4-Amino-1-methyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; Öl
- 18) 4-Methylamino-1-methyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; Öl
- 19) 4-Äthylamino-1-methyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; Öl
- 20) 4-Methylamino-1-äthyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat; Öl
- 21) 4-Amino-1-methyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazoliummethylsulfat; Öl
- 22) 4-Methylamino-1-äthyl-3,5-dibutyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat; Öl
- 23) 4-Äthylamino-1-methyl-3,5-dibutyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; Öl
- 24) 3,5-Dibutyl-1-äthyl-4-äthylamino-1,2,4-triazoliumäthylsulfat; Öl
- 25) 4-Amino-1-äthyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazoliumäthylsulfat; F. 62-66°C.
- 26) 4-Amino-1-methyl-3,5-dicyclopentyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; F. 141-144°C.
- 27) 1-Methyl-4-methylamino-3,5-di-(3-cyclohexen-1-yl)-1,2,4-triazoliummethylsulfat; F. 60°C.

- 38 -
41
- 28) 4-Amino-1-methyl-3,5-diheptyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; Öl
 - 29) 4-Amino-1-methyl-3,5-di-(3,4-xylyl)-1,2,4-triazoliummethylsulfat; F. 52-55°C.
 - 30) 4-Amino-1-äthyl-3,5-diheptyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat; Öl
 - 31) 4-Methylamino-1-äthyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazoliumäthylsulfat; Öl
 - 32) 4-Methylamino-1-n-propyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid; Öl
 - 33) 4-Methylamino-1-n-pentyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid; Öl
 - 34) 4-Methylamino-1,3,5-tri-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid; F. 65-67°C.
 - 35) 4-Äthylamino-1,3,5-tri-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid; F. 37-40°C.
 - 36) 4-Äthylamino-1-(3-methylbutyl)-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid; F. 54-56°C.
 - 37) 4-Äthylamino-1-isobutyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid; Öl
 - 38) 4-n-Pentylamino-1-(3-methylbutyl)-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumbromid; hygroskopischer Feststoff
 - 39) 4-Methylamino-1-allyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazoliumbromid; F. 97-99°C.
 - 40) 4-n-Propylamino-1-n-hexyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumbromid; hygroskopischer Feststoff
 - 41) 4-n-Pentylamino-1-n-butyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumbromid; hygroskopischer Feststoff
 - 42) 4-Amino-1-n-hexyl-1,2,4-triazoliumbromid; hygroskopischer Feststoff
 - 43) 4-Amino-1-n-decyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazoliumbromid; hygroskopischer Feststoff

- 44) 4-n-Pentylamino-1-n-pentyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid; hygroskopischer Feststoff
- 45) 4-n-Pentylamino-1-(3-methylbutyl)-3,5-dimethyl-1,2,4-triazoliumbromid; hygroskopischer Feststoff
- 46) 4-n-Hexylamino-1-n-pentyl-3,5-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid; F. 149-151°C.
- 47) 4-Amino-1-n-nonyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumbromid; hygroskopischer Feststoff
- 48) 4-Amino-1-n-deyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumbromid; hygroskopischer Feststoff
- 49) 4-Methylamino-1-methyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazolium-methylsulfat; Öl
- 50) 4-Äthylamino-1-n-pentyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazolium-bromid; F. 63-65°C.
- 51) 4-Amino-1-(3-methylbutyl)-3,5-di-n-pentyl-1,2,4-triazolium-bromid; F. 105-106°C.
- 52) 4-Methylamino-1-methyl-3,5-di-n-pentyl-1,2,4-triazolium-methylsulfat; Öl
- 53) 4-Äthylamino-1-methyl-3,5-di-n-pentyl-1,2,4-triazolium-methylsulfat; Öl
- 54) 4-Amino-1-methyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazolium-methylsulfat; Öl
- 55) 4-Amino-1-äthyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazolium-äthylsulfat; F. 62-66°C.
- 56) 4-Methylamino-1-methyl-3,5-di-cyclopentyl-1,2,4-triazolium-methylsulfat; F. 68-70°C.
- 57) 4-Amino-1-methyl-3,5-di-n-octyl-1,2,4-triazoliummethyl-sulfat; Öl
- 58) 4-Methylamino-1-äthyl-3,5-di-cyclopentyl-1,2,4-triazolium-äthylsulfat; F. 60-66°C.
- 59) 4-Amino-1-methyl-3,5-di-n-hexyl-1,2,4-triazoliummethyl-sulfat; Öl

- 60) 4-Amino-1-äthyl-3,5-di-n-hexyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat; Öl
- 61) 4-Amino-1-äthyl-3,5-di-n-octyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat; Öl
- 62) 4-Methylamino-1-methyl-3,5-di-n-octyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; Öl
- 63) 4-Methylamino-1-äthyl-3,5-di-n-octyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat; Öl
- 64) 4-Methylamino-1-methyl-3,5-dicyclohexyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; F. 116-120°C. und
- 65) 4-Amino-1-methyl-3,5-di-(p-tolyl)-1,2,4-triazoliummethylsulfat; F. 62-66°C.

B e i s p i e l 66

säure

260 Teile n-Capronhydrazid und 108 Teile Natriummethoxid wurden in 100 Teilen Methanol gelöst. Dann wurden zur Lösung 332 Teile Äthylthiobenzoat in 500 Teilen Methanol zugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde zur Trockne eingedampft, wobei die Temperatur unter 40°C. gehalten wurde. Der Rückstand wurde in 6000 Teilen Eiswasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 6 angesäuert und filtriert. Der Feststoff wurde nach dem Waschen mit Wasser in 2500 Teilen Wasser, die 200 Teile Hydrazinhydrat und 42 Teile Hydrazindihydrochlorid enthielten, gelöst. Die Lösung wurde 3 Stunden unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt und das feste Material abfiltriert und aus Butanol umkristallisiert; so erhielt man 202 Teile 4-Amino-3-n-pentyl-5-phenyl-1,2,4-triazol mit einem F. von 190-193°C.

Analyse

ber.: C 67,79 H 7,88 N 24,33 %

gef.: C 68,01 H 8,22 N 24,38 %

Nach Reaktion mit Dimethylsulfat und dann mit Diäthylsulfat gemäss Beispiel 2 erhielt man eine Mischung aus 4-Methylamino-1-äthyl-3-phenyl-5-n-pentyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat und 4-Methylamino-1-äthyl-3-n-pentyl-5-phenyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat als Öl.

B e i s p i e l 67 bis 84

Weizensamen (*Triticum aestivum*), Gerstesamen (*Hordeum vulgare*) und Samen von wildem Hafer (*Avena* spp.) wurden in anodisierte Aluminiumtöpfe von 20 cm Länge, 10 cm Breite und 5 cm Tiefe gesät, die John Innes I Pflanzkompost enthielten. Dann wurden sie gegossen und 14 Tage in eine kontrollierte Umgebung (Temperatur 22°C., relative Feuchtigkeit 65-85 %, künstliche Beleuchtung aus 17 000 Lux für 14 Stunden pro Tag) gegeben. Dann wurden die sprossenden Sämlinge mit den im folgenden aufgeführten Verbindungen in einer wässrigen Lösung besprüht, die 2000 ppm des Kondensationsproduktes von Nonylphenol mit Äthylenoxid als Netzmittel enthielt. Die Dosierung entsprach 2,8 kg des Kations der Verbindung in 375 l/ha. Dann wurden die Pflanzen in den Raum mit kontrollierter Umgebung für weitere 14 Tage zurückgegeben und durch Vergleich mit unbehandelten Kontrollen visuell auf herbizide Wirkung untersucht. Die Unterschiede von den Kontrollen wurden von 0 bis 100 bewertet, wobei 0 keine Wirkung bedeutet und 100 eine vollständige Unterdrückung darstellt.

Verbindung

herbizide Wirkung
Weizen Gerste wilder
Hafer

4-Amino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	0	3	65
4-Methylamino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	5	3	75
4-Äthylamino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	7	3	55
4-Methylamino-1-äthyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat	4	5	65
4-Methylamino-1-äthyl-3,5-bis-(4-methylphenyl)-1,2,4-triazoliumäthylsulfat	8	10	35
4-Amino-3,5-dicyclohexyl-1-methyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	0	5	80
4-Methylamino-3,5-dicyclohexyl-1-methyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	5	5	70
4-Amino-1-methyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	5	5	70
4-Methylamino-1-methyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	20	5	80
4-Äthylamino-1-methyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	20	20	70
4-Methylamino-1-äthyl-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat	30	20	70
4-Amino-1-methyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazoliummethylsulfat	5	5	80
4-Methylamino-1-äthyl-3,5-dibutyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat	5	5	80
4-Äthylamino-1-methyl-3,5-dibutyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	5	5	80
3,5-Dibutyl-1-äthyl-4-äthylamino-1,2,4-triazoliumäthylsulfat	10	5	90
4-Amino-1-äthyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazoliumäthylsulfat	5	5	80
4-Amino-1-methyl-3,5-dicyclopentyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	5	5	70

1-Methyl-4-methylamino-3,5-di-(3-cyclo-
hexen-1-yl)-1,2,4-triazoliummethylsulfat

5 5 70

B e i s p i e l 85 bis 94

Bei einem in Beispiel 67-84 beschriebenen Test sowie gegen weitere
Pflanzenarten wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

Verbindung	Weiz.	Gerste	wild. Haf.	Schwarz- gras	Barn yard Gras	Crab- grass	gelbes Ried- gras*
4-Methylamino-1-äthyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazoliumäthylsulfat	40	10	100	80	80	60	NT**
4-Methylamino-1-n-propyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid	40	5	100	70	90	80	75
4-Methylamino-1,3,5-tri-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid	40	5	100	60	90	80	NT
4-Äthylamino-1,3,5-tri-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid	40	20	100	80	100	80	NT
4-Äthylamino-1-isobutyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid	30	10	100	80	90	90	NT
4-n-Pentylamino-1-(3-methylbutyl)-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumbromid	50	15	100	90	90	90	NT
4-Methylamino-1-allyl-3,5-di-(3-methylbutyl)-1,2,4-triazoliumbromid	40	30	100	70	90	90	NT
4-n-Propylamino-1-n-hexyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumbromid	40	10	100	70	100	90	NT
4-n-Pentylamino-1-n-butyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumbromid	50	15	100	80	90	70	NT
Mischung aus 4-Methylamino-1-äthyl-3-phenyl-5-n-pentyl- und 4-Methylamino-1-äthyl-3-pentyl-5-phenyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat	20	20	70	30	30	80	NT

* = "yellow nutsedge"

** = nicht getestet

B e i s p i e l 95 bis 101

Bei einem in Beispiel 67-84 beschriebenen Test, jedoch gegen unterschiedliche Pflanzenarten und bei einer Aufbringungsmenge von 0,7 kg/ha wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

Verbindung	Vogel- miere	"May weed"	Kleb- kraut	Pale Persi Caria	"Fathen"	Mais- ringel- blume	"pig- weed"
4-Methylamino-1-n-pentyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid	30	30	80	90	70	90	70
4-Äthylamino-1,3,5-tri-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid	30	30	90	100	80	100	90
4-Äthylamino-1-(3-methylbutyl)-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid	80	70	100	100	80	100	100
4-Äthylamino-1-isobutyl-3,5-di-n-butyl-1,2,4-triazoliumbromid	50	50	90	100	90	90	90
4-n-Pentylamino-1-(3-methylbutyl)-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumbromid	40	40	100	100	90	100	90
4-n-Propylamino-1-n-hexyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumbromid	40	100	90	100	100	100	100
4-n-Pentylamino-1-n-butyl-3,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumbromid	80	80	80	100	90	90	80

81

2653447

B e i s p i e l 102 bis 104

Wässrige Acetonlösungen mit 500 mg/l (bezogen auf das Kation) der unten genannten Verbindungen zusammen mit 125 mg/l eines nicht-ionischen Netzmittels wurden auf das Blattwerk junger Gerstenpflanzen (3-Blatt-Stadium) gesprüht.

Die behandelten Pflanzen sowie nur mit dem Netzmittel behandelte Kontrollen wurden 24 Stunden nach der chemischen Behandlung mit Sporen des Getreidepulvermehltaus (*Erysiphe graminis*) beimpft.

Dann wurden die Pflanzen in einen Raum mit kontrollierter Umgebung gestellt und bei 16°C. und 60 % relativer Feuchtigkeit 10 Tage lang gehalten, worauf die prozentuale Bekämpfung der Erkrankung bestimmt wurde. Es wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

<u>Verbindung</u>	<u>% Bekämpf.</u>
4-Amino-3,5-diheptyl-1-methyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	98
1-Methyl-4-methylamino-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	90
1-Methyl-4-methylamino-3,5-dicyclohexyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	92

B e i s p i e l 105

Eine benetzbare Pulverformulierung mit 50 % 1-Methyl-4-methylamino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliumkation wurde durch Vermahlen in einer Wirbelemergievorrichtung hergestellt:

1-Methyl-4-methylamino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	74,3 %
"Arkopon T highly concentrated" (64 % Natrium-N-oleoyl-N-methyltaurid)	5 %
Kaolin	20,7 %

B e i s p i e l 106

Eine benetzbare Pulverformulierung mit 50 % 1-Äthyl-4-methylamino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliumkation wurde durch Vermahlen

der folgenden Materialien in einer Wirbelenergievorrichtung hergestellt:

1-Äthyl-4-methylamino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat	72,4 %
"Arkopon T highly concentrated" (64 % Natrium-N-oleoyl-N-methyltaurid)	5 %
Kaolin	22,6 %

B e i s p i e l 107

Wie oben wurde eine benetzbare Pulverformulierung mit 50 % 4-Äthylamino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliumkation hergestellt:

4-Äthylamino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethyllsulfat	69,9 %
"Arkopon T highly concentrated" (64 % Natrium-N-oleoyl-N-methyltaurid)	5 %
Kaolin	25,1 %

B e i s p i e l 108

Wie oben wurde eine benetzbare Pulverformulierung mit 50 % 1-Methyl-4-methylamino-3,5-di-(m-tolyl)-1,2,4-triazoliumkation hergestellt:

1-Methyl-4-methylamino-3,5-di-(m-tolyl)-1,2,4-triazoliummethyllsulfat	69 %
"Arkopon T highly concentrated" (s.o.)	5 %
Kaolin	26 %

B e i s p i e l 109

Ein 40-%iges wässriges Konzentrat des 4-Amino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliumkations wurde durch Mischen der folgenden Materialien hergestellt:

4-Amino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethyllsulfat	57,8 % Gew./Vol.
Wasser auf	100 %

B e i s p i e l 110

Ein 8-%iges wässriges Konzentrat des 1-Äthyl-4-äthylamino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliumkations wurde durch Mischen der folgenden Materialien hergestellt:

1-Äthyl-4-äthylamino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat	11,4 % Gew./Vol.
Wasser auf	100 %

B e i s p i e l 111

Ein 5-%iges wässriges Konzentrat des 1-Äthyl-4-methylamino-3,5-di-(m-tolyl)-1,2,4-triazoliumkations wurde durch Mischen der folgenden Materialien hergestellt:

1-Äthyl-4-methylamino-3,5-di-(m-tolyl)-1,2,4-triazoliumäthylsulfat	7 % Gew./Vol.
Wasser auf	100 %

B e i s p i e l 112

Ein gepuffertes 4,8-%iges wässriges Konzentrat des 1-Äthyl-4-methylamino-3,5-di-(m-tolyl)-1,2,4-triazoliumkations wurde durch Mischen der folgenden Materialien hergestellt:

1-Äthyl-4-methylamino-3,5-di-(m-tolyl)-1,2,4-triazoliumäthylsulfat	6,7 % Gew./Vol.
wasserfreies Natriumacetat	1,0 % Gew./Vol.
Wasser auf	100 %

B e i s p i e l 113

Ein 10-%iges wässriges alkoholisches Konzentrat des 1-Methyl-4-methylamino-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliumkations wurde durch Mischen der folgenden Materialien hergestellt:

1-Methyl-4-methylamino-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat	14,4 % Gew./Vol.
1-molare Natriumhydroxidlösung auf pH 7	etwa 3,6 Vol.-%
2-Äthoxyäthanol	5 Vol.-%
n-Butanol auf	100 %

B e i s p i e l 114

Eine 10-%iges wässriges alkoholisches Konzentrat des 1-Äthyl-4-methylamino-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliumkations wurde durch Mischen der folgenden Materialien hergestellt:

1-Äthyl-4-methylamino-3,5-dipentyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat

14,7 % Gew./Vol.

1-molare Natriumhydroxidlösung auf pH 5

etwa 1,25 Vol.-%

n-Butanol auf

100 %

B e i s p i e l 115 bis 127

Samen von Erbsen (*Pisum sativum*), Senf (*Sinapis alba*), Leinsamen (*Linum usitatissimum*), Riedgras (*Lolium sp.*), Hafer (*Avena sativa*), Zuckerrüben (*Beta vulgaris*) und grünen Bohnen (*Phaseolus vulgaris*) wurden in anodisierte Aluminiumpfannen von 10 cm Länge, 9,5 cm Breite und 5 cm Tiefe gesät, die John Innes I Pflanzkompost enthielten. Sie wurden gegossen und in einen Raum mit kontrollierter Umgebung gestellt (Temperatur 22°C. relative Feuchtigkeit 65-85 %, künstliche Beleuchtung 13 000 Lux für 14 Stunden pro Tag). Nach 14 Tagen wurden die Sämlinge mit wässrigen Lösungen oder Suspensionen der unten aufgeführten Verbindungen in Mengen von 11,2 und 2,8 kg aktivem Kationbestandteil in 450 l/ha besprüht.

Nach 7-tägigem Wachstum im Raum mit kontrollierter Umgebung wurden die Pflanzen visuell auf irgendwelches herbizides oder Wachstumsregulierungsansprechen untersucht, wobei alle Unterschiede von unbehandelten Kontrollen von 0 bis 100 bewertet wurden; dabei bedeutet 0 keine Wirkung und 100 eine vollständige Abtötung. Die Ergebnisse waren wie folgt:

Verbindung	Menge kg/ha	Erbs.	Senf	Leins.	Riedgr.	Haf.	Zucker- rüben	Bohnen
1-Methyl-3,5-dicyclohexyl-4-amino- 1,2,4-triazolium-methyl-sulphat	11.2	30	70	30	60	60	20	30
1-Methyl-3,5-dicyclohexyl-4-methyl- amino-1,2,4-triazolium-methyl-sulphat	11.2 2.8	40 30	40 20	80 30	60 10	80 60	40 30	60 20
1-Methyl-3,5-dipentyl-4-amino-1,2,4- -triazolium-methyl-sulphat	11.2 2.8	60 20	70 40	100 30	30 20	90 80	100 30	90 30
1-Methyl-3,5-dipentyl-4-methylamino- -1,2,4-triazolium-methyl-sulphat	11.2 2.8	90 60	100 70	100 70	70 30	100 80	100 40	90 70
1-Methyl-3,5-dipentyl-4-ethylamino- -1,2,4-triazolium-methyl-sulphat	11.2 2.8	100 70	100 40	100 100	70 20	90 70	100 30	90 90
1-Äthyl-3,5-dipentyl-4-methylamino- -1,2,4-triazolium-äthyl-sulphat	11.2 2.8	90 70	100 80	100 80	100 20	90 60	100 80	100 70
1-Methyl-3,5-di(3-methylbutyl)-4- -amino-1,2,4-triazolium-methyl-sulphat	11.2 2.8	70 20	60 20	90 30	70 10	90 70	100 20	60 20
1-Äthyl-3,5-dibutyl-4-methylamino- -1,2,4-triazolium-äthyl-sulphat	11.2 2.8	80 30	90 20	100 50	70 10	90 70	100 30	40 10

60

2653447
- 5 -

1-Methyl-3,5-dibutyl-4-äthylamino- -1,2,4-triazolium-methyl-sulphat	11.2 2.8	70 10	80 20	100 20	40 5	90 60	100 10	70 30
1-Äthyl-3,5-dibutyl-4-ethylamino- -1,2,4-triazolium-äthyl-sulphat	11.2 2.8	70 30	90 80	100 90	90 30	100 90	100 90	90 70
1-Äthyl-3,5-di(3-methylbutyl)-4- -amino-1,2,4-triazolium-äthyl-sulphat	11.2 2.8	70 20	80 20	90 30	20 10	80 60	80 30	80 40
1-Methyl-3,5-dicyclopropentyl-4-amino- -1,2,4-triazolium-methyl-sulphat	11.2 2.8	20 0	5 0	30 10	0 0	60 40	30 10	30 10
1-Methyl-3,5-di(3-cyclohexen-1-yl)-4- methylamino-1,2,4-triazolium-methyl- sulphat	11.2 2.8	20 10	70 40	60 20	40 20	80 60	60 20	60 20

61

2653447

- 8 -

709823/1028

B e i s p i e l 128 bis 135

Wie folgt wurde die potenzierende Wirkung oberflächenaktiver Mittel getestet: Samen von wildem Hafer (*Avena fatua*) wurden in 10 cm Töpfe gesät, die sterilisiertem Lehm enthielten und in einem Treibhaus gehalten wurden. Nachdem die Pflanzen bis zum 2 1/2 bis 3-Blatt-Stadium gewaschen waren, wurden sie bei 200 l/ha mit einem wässrigen Sprühgut besprüht, das die Verbindung 1-Äthyl-3,5-diphenyl-4-methylamino-1,2,4-triazoliumäthylsulfat enthielt, so daß 1 oder 2 kg dieses Kations pro ha aufgebracht wurden. Analoge Sprühmaterialien wurden aufgebracht, die neben der Verbindung die folgenden oberflächenaktiven Mittel enthielten:

Lissapol N = 25 % Nonylphenol, mit 8 Mol Äthylenoxid kondensiert;

Tergitol TMN = Trimethylnonanol, mit 6 Mol Äthylenoxid kondensiert;

X-77 = Alkylarylpolyoxyäthylenglykol plus freie Fettsäuren in Isopropanol

Genapol X080 = Isotridecylalkohol, mit 8 Mol Äthylenoxid kondensiert

Sapogenat T110 = Tributylphenol, mit 11 Mol Äthylenoxid kondensiert

Tergitol NPX = Nonylphenol, mit 10 1/2 Mol Äthylenoxid kondensiert

Pluronic L61 = Äthylenoxid-Propylenoxid-Blockmischpolymerisat mit 10 Gew.-% Äthylenoxideinheiten; Mol.Gew. 2000

Die Menge des oberflächenaktiven Mittels im Sprühbolumen betrug 0,5 oder 1 % mit Ausnahme für Tergitol TMN, wo der Gehalt 0,1 oder 0,5 % betrug.

Für jede Behandlung wurden drei Replikate durchgeführt.

Die Pflanzen wurden visuell auf prozentuale chemische Wirkung/Wachstumsverminderung im Vergleich zu Kontrollpflanzen nach 1.1/2, 3, 5, 7 und 9 Wochen nach der Behandlung untersucht.

durchschnittliche Ergebnisse

Wochen nach Behandl.	1½		3		5	
	1	2	1	2	1	2
Menge: kg Kation/ha.						
Netzmittel: % *	0.5	1	0.5	1	0.5	1
Lissapol N	20	25	47	58	63	75
%	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5
Tergitol TMN	10	15	45	59	53	68
X-77	10	20	59	63	66	73
Genapol X080	10	40	59	73	60	77
Sapogenat T110	20	25	61	64	65	77
Tergitol NPX	15	15	53	58	68	75
Pluronic L61	7	10	39	49	54	70

* mit Ausnahme, wo angegeben

durchschnittliche Ergebnisse

Wochen nach Behandlung	7		9	
	1	2	1	2
Menge; kg Kation/ha				
Netzmittel; %*	0.5	1	0.5	1
Lissapol N	66	71	60	77
%	0.1	0.5	0.1	0.5
Tergitol ZTMN	48	60	48	58
X-77	52	70	54	73
Genapol X080	66	74	62	76
Sapogenat T110	53	77	60	74
Tergitol NPX	63	71	58	70
Pluronic	47	52	35	48

* mit Ausnahme, wo angegeben

709823/1028

55
64

2653447

B e i s p i e l 136 bis 143

2653447

Die Sicherheit gegenüber Winterweizen (*Triticum vulgare*) wurde in Tests analog zu denen von Beispiel 75-82, jedoch 1 1/4, 3, 5 und 7 Wochen nach der Behandlung bestimmt, wobei der Test an diesem Winterweizen und die Behandlung im 2-Blatt-Stadium durchgeführt wurde. Vergleichsweise wurde auch "Difenzoquat" unter Aufbringung von 1 oder 2 kg/ha seines Kations getestet. wobei das Material als wässrige Lösung des Methylsulfates mit 250 g Kation pro l (unter dem Namen "Avenge 250 W" im Handel) verwendet wurde.

Die folgende Tabelle zeigt die durchschnittliche prozentuale Wirkung auf die Wachstumsverminderung sowie die chemische Wirkung.

709823/1020

Wochen nach Behandl.	11											3		
	erf. gem. Verbind.				Difenzquat				erf. gem. Verbind.				Difenzquat	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Menge, kg Kation/ha	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
zugef. Netzmittel; %*	0.5	1	0.5	1	-	-	0.5	1	0.5	1	-	-	-	-
Lissapol N	2	10	8	15			12	14	12	15				
Tergitol TN	0.1	0.5	0.1	0.5			0.1	0.5	0.1	0.5				
	0	0	5	10			3	8	11	15				
X-77	7	0	10	10			6	8	16	20				
Genapol XOSO	7	7	10	5			8	11	8	11				
Sapogenat TL10	4	4	5	15			8	11	17	28				
Tergitol NPX	3	1	5	7			4	7	11	15				
Pluronic L61	4	0	0	2			8	12	10	12				
keines	0	1			20	50	2	3			28	42		

* mit Ausnahme, wo angegeben

Wochen nach Behandl.	5						7					
	erf.gem.Verbind.		Difenzquat		erf.gem.Verbind.		Difenzquat		erf.gem.Verbind.		Difenzquat	
Chemikal	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Menge; kg Kation/ha	1											
zugef. Netzmittel; %	0.5	1	0.5	1			-	-	0.5	1	0.5	1
Lissapol N	8	10	11	15					5	10	10	16
%	0.1	0.5	0.1	0.5					0.1	0.5	0.1	0.5
	4	10	10	12					8	11	6	13
Tergitol TN	3	9	14	17					8	11	14	20
X-77	8	12	11	14					9	10	9	12
Genapol XOSO	11	14	14	27					11	12	15	20
Sapogenat TLIO	7	9	7	11					8	9	10	13
Tergitol NPX	8	14	11	14					9	15	8	12
Pluronic L61	0								0			
keines					35	47			0		57	45

* mit Ausnahme, wo angegeben

Wie ersichtlich, ist die erfindungsgemäße Verbindung 1-Äthyl-3,5-diphenyl-4-methylamino-1,2,4-triazoliumäthylsulfat wesentlich sicherer gegenüber dem genannten Winterweizen als Difenzoquat.

B e i s p i e l 144

1,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat

(a) 3,5-Diphenyl-1-methyl-1,2,4-triazol

23,6 g 4-Amino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol wurden 10 Minuten mit 12,6 g Dimethylsulfat auf 200°C. erhitzt. Das erhaltene heiße Öl wurde in 70 ccm 5-%iger Salzsäure gelöst, die Lösung auf 5°C. abgekühlt und unter Rühren eine 10-%ige Natriumnitritlösung eingetropft, wobei die Temperatur auf 5°C. gehalten wurde. Dies wurde fortgesetzt, bis die Mischung auf Stärkejodidpapier eine positive Farbe ergab. Die klebrige Mischung wurde mit 40-%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert und 3 Mal mit je 150 ccm Äther extrahiert. Die kombinierten Ätherlösungen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und zu einem Feststoff eingedampft, der nach Umkristallisation aus 500 ccm 40-60°C. Petroläther 11,4 g (48 %) 3,5-Diphenyl-1-methyl-1,2,4-triazol mit einem F. von 80-84°C. lieferte.

(b) 1,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat

4,7 g 3,5-Diphenyl-1-methyl-1,2,4-triazol und 2,5 g Dimethylsulfat wurden 20 Minuten zusammen auf 160-170°C. erhitzt. Das Produkt wurde heiß ausgegossen und verfestigte^{sich} nach Abkühlen zu einem Feststoff, der mit Äther gewaschen und getrocknet wurde; so erhielt man 6,6 g (92 %) 1,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat mit einem F. von 42-48°C.

2653447

Analyse

ber.: C 56,46 H 5,30 N 11,62 %
gef.: C 56,31 H 5,45 N 11,23 %

In analoger Weise wurden die folgenden Verbindungen hergestellt:

Beispiel 145

1,4-Dimethyl-3,5-di-(p-tol-yl)-1,2,4-triazoliummethylsulfat;

F. 53°C.

Analyse

ber.: C 58,59 H 5,95 N 10,79 %
gef.: C 58,09 H 5,80 N 10,62 %

Beispiel 146

3,5-Di-(p-chlorphenyl)-1-äthyl-4-methyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat

Analyse

ber.: C 48,65 H 4,31 N 9,46 %
gef.: C 48,37 H 4,42 N 9,45 %

Beispiel 147

3,5-Diphenyl-1-äthyl-4-methyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat

Analyse

ber.: C 57,58 H 5,64 N 11,19 %
gef.: C 57,25 H 5,75 N 11,22 %

Beispiel 148

3,5-Di-(m-tolyl)-1,4-dimethyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat

Analyse

ber.: C 58,59 H 5,95 N 10,79 %
gef.: C 58,11 H 5,81 N 10,45 %

Beispiel 149

3,5-Di-(m-tolyl)-4-äthyl-1-methyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat

Analyse

ber.: C 60,41 H 6,52 N 10,06 %
gef.: C 59,92 H 6,25 N 10,20 %

709823/1028

B e i s p i e l 150

1,3-Diphenyl-4,5-diäthyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat

Analyse

ber.: C 59,93 H 6,24 N 10,41 %

gef.: C 59,21 H 6,42 N 10,45 %

B e i s p i e l 151

1,3-Diphenyl-5-äthyl-4-methyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat;

F. 120°C.

Analyse

ber.: C 57,58 H 5,64 N 11,19 %

gef.: C 57,54 H 5,88 N 11,47 %

B e i s p i e l 152

1,3-Diphenyl-4,5-dimethyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat;

F. 185-190°C.

Analyse

ber.: C 56,49 H 5,30 N 11,63 %

gef.: C 56,31 H 5,00 N 11,47 %

B e i s p i e l 153

1-Methyl-3,4,5-triphenyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; F. 84-86°C.

Analyse

ber.: C 62,39 H 5,00 N 9,92 %

gef.: C 61,95 H 5,00 N 9,93 %

B e i s p i e l 154

1,3-Diphenyl-4-äthyl-4-methyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat;

F. 104-106°C.

Analyse

ber.: C 58,59 H 5,95 N 10,79 %

gef.: C 58,51 H 5,60 N 11,05 %

Beispiel 155

1-Phenyl-3-(p-tolyl)-4,5-dimethyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat

Analyse

ber.: C 57,58 H 5,64 N 11,19 %

gef.: C 57,41 H 5,68 N 11,43 %

Beispiel 156

1,4-Dimethyl-3,5-di-n-pentyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat; Öl

Beispiel 157

1-Methyl-3,5-di-n-pentyl-4-äthyl-1,2,4-triazoliumäthylsulfat; Öl.

Beispiel 158

Samen von Erbsen, Senf, Leinsamen, Riedgras, Zuckerrüben, wildem und kultiviertem Hafer, Weizen und Gerste wurden in anodisierte Aluminiumpfannen von 19 cm Länge, 9,5 cm Breite und 5 cm Tiefe gesät, die John Innes I Pflanzkompost enthielten. Nach dem Gießen wurden sie in einen Raum kontrollierter Umgebung (22°C., 65-85 % relative Feuchtigkeit; 14 Stunden künstliche Beleuchtung bei 1200 foot candles). 14 Tage nach dem Säen wurden die Sämlinge auf dem Blattwerk mit einem Sprühgut der Verbindung von Beispiel 144, formuliert als 50-%ige wässrige Acetonlösung besprüht. Die Konzentration an aktivem Bestandteil und das Volumen der Aufbringung wurden so eingestellt, daß sich Mengen von 11,2 und 2,8 kg/ha in 450 l/ha ergaben.

Nach 7-tägigem Wachsen im Raum kontrollierter Umgebung wurden die Pflanzen visuell auf herbizides oder Wachstumsregulierungsansprechen untersucht. Alle Unterschiede zu unbehandelten Kontrollen wurden mit einem herbiziden Index von 0 = keine Wirkung bis 100 = vollständige Abtötung bewertet.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

- 67 -
72

Dosierung; kg/ha

11,2

2653447

2,8

Pisum sativum	50	15
Sinapis alba	10	5
Linum usitatissimum	65	34
Lolium perenne	5	0
Buta vulgaris	65	35
Avena sativa	70	50
Avena fatua	70	55
Hordeum vulgare	5	0
Triticum aestivum	10	5

B e i s p i e l 159

Gemäß Beispiel 158 wurden Samen verschiedener Pflanzen gesät, gegossen und gehalten. 14 Tage danach erhielten die Sämlinge auf dem Blattwerk eine Sprühbehandlung der Verbindung von Beispiel 148, formuliert als 50-%ige wässrige Acetonlösung. Die Konzentrationen an aktivem Bestandteil und das Aufbringungsvolumen wurden so eingestellt, daß man Mengen von 11,2 und 2,8 kg/ha in 450 l/ha erhielt.

Nach 7-tägigem Wachstum in einer kontrollierten Umgebung wurden die Pflanzen wie in Beispiel 158 visuell untersucht und die Ergebnisse wie dort bewertet:

Dosierung; kg/ha

11,2

2,8

Pisum sativum	50	20
Sinapis alba	75	50
Linum usitatissimum	90	40
Lolium perenne	75	20
Buta vulgaris	94	60
Avena sativa	80	55
Avena fatua	80	60
Hordeum vulgare	20	0
Triticum aestivum	15	0

709823/1028

2653447

B e i s p i e l 160

Wie in Beispiel 158 wurden Samen von verschiedenen Pflanzen gesät, gegossen und gehalten und 14 Tage nach dem Säen auf dem Blattwerk mit der Verbindung von Beispiel 152, formuliert aus 50-%ige wässrige Acetonlösung besprüht. Konzentration des aktiven Bestandteils und Volumen der Aufbringung waren so eingestellt, daß sich Mengen von 11,2 und 2,8 kg/ha in 450 l/ha ergaben.

Nach 7-tägigem Wachsen in einer kontrollierten Umgebung wurden die Pflanzen wie oben visuell auf den herbiziden Index untersucht und bewertet. Die Ergebnisse waren wie folgt:

Dosierung; kg/ha	11,2	2,8
Pisum sativum	20	5
Sinapis alba	20	10
Linum usitatissimum	35	10
Lolium perenne	10	0
Beta vulgaris	85	60
Avena sativa	75	40
Avena fatua	80	50
Hordeum vulgare	10	0
Triticum aestivum	5	0

B e i s p i e l 161

Wie in Beispiel 158 wurden Samen von verschiedenen Pflanzen gesät, gegossen und gehalten, und 14 Tage nach dem Säen auf dem Blattwerk mit der Verbindung von Beispiel 152, formuliert als 50-%ige wässrige Acetonlösung, zusammen mit 1000 ppm des Netzmittels Lissapol NX besprüht. Die Dosierung entsprach 2,8 kg aktivem Bestandteil in 450 l/ha.

Nach 14 weiteren Tagen in der kontrollierten Umgebung wurden die Pflanzen auf Wachstumsregulierungs- oder herbizide Wirkung untersucht und im Vergleich zu behandelten Kontrollen wie oben be-

709823/1028

wertet:

Dosierung; kg/ha	2,8
Triticum aestivum	5
Hordeum vulgare	5
Avena fatua	74
Alopecurus myosuroides	34
Echinochloa crus-galli	5
Digitaria sanguinalis	50

B e i s p i e l 162

Gemäß Beispiel 158 wurden Samen verschiedener Pflanzen gesät, gegossen und gehalten und nach 14 Tagen auf dem Blattwerk mit dem Sprühgut der Verbindung von Beispiel 155, formuliert als 50-%ige wässrige Acetonlösung, besprüht. Die Konzentration an aktivem Bestandteil und das Aufbringungsvolumen wurden so eingestellt, daß sich Mengen von 11,2 und 2,8 kg/ha in 450 l/ha ergaben.

Nach 14-tägigem Wachstum in der kontrollierten Umgebung wurden die Pflanzen visuell auf herbizides oder Wachstumsregulierungsansprechen untersucht und wie oben im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bewertet:

Dosierung; kg/ha	11,2	2,8
Pisum sativum	75	30
Sinapis alba	75	30
Linum usitatissimum	95	75
Lolium perenne	50	15
Beta vulgaris	85	60
Avena sativa	70	55
Avena fatua	70	60
Hordeum vulgare	15	0
Triticum aestivum	20	5

- ~~66~~ ~~75~~ -

Beispiel 163

2653447

55 Teile α, α' -Dichlorbenzalazin und 36 Teile unsymmetrisches Dimethylhydrazin wurden in 250 Teilen rückfließendem Äthanol 10 Stunden erhitzt. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und der Feststoff abfiltriert und getrocknet; so erhielt man 4-Dimethylamino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol (45 Teile) mit einem F. von 218°C .

Analyse

ber.: C 72,70 H 6,10 N 21,20 %

gef.: C 72,63 H 6,25 N 21,37 %

Nach Reaktion mit Dimethylsulfat gemäß Beispiel 1 erhielt man 4-Dimethylamino-1-methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazoliummethylsulfat mit einem F. von 159°C .

Analyse

ber.: C 55,37 H 5,68 N 14,35 %

gef.: C 72,63 H 6,25 N 21,37 %

Beispiel 164

19,8 Teile 4-Amino-3,5-di-m-tolyl-1,2,4-triazol und 47,5 Teile Aceton plus 5 Tropfen Essigsäure wurden 24 Stunden in einem Carius-Rohr auf 200°C . erhitzt. Nach Abdampfen des überschüssigen Acetons und Umkristallisation aus Äthanol erhielt man 19,3 Teile 4-Iso-propylidenamino-3,5-di-m-tolyl-1,2,4-triazol mit einem F. von $143-145^{\circ}\text{C}$.

Analyse

ber.: C 74,97 H 6,62 N 18,41 %

gef.: C 75,14 H 7,03 N 18,36 %

Dieses Material wurde durch Reaktion mit Methylsulfat bzw. Äthylsulfat gemäß Beispiel 1 in das entsprechende 1-Methyl- bzw. 1-Äthyltriazioliumsalz umgewandelt.

B e i s p i e l 165

17,3 Teile 3,5-Diphenyl-4-isopropylidenamino-1,2,4-triazol (hergestellt gemäß Beispiel 164) wurden in 150 Teilen Methanol, die 0,3 Teile Natrium enthielten, gelöst. Es wurden 2,9 Teile Natriumborhydrid zugefügt und die Reaktionsmischung 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser, Filtrieren und Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man 12,0 Teile 4-Isopropylamino-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol mit einem F. von 221-223°C.

Analyse

ber.: C 73,35 H 6,52 N 20,13 %

gef.: C 73,47 H 6,61 N 19,88 %

Dieses Material wurde durch Reaktion mit Methyl- bzw. Äthylsulfat gemäß Beispiel 1 in das entsprechende 1-Methyl- bzw. 1-Äthyltriazioliumsalz umgewandelt.

B e i s p i e l 166 bis 192

Wässrige Acetonsuspensionen der Verbindungen der im folgenden genannten Beispiele, die 500 ppm (Gew./Vol) aktiven Bestandteil zusammen mit 125 ppm eines nicht-ionischen Netzmittels enthielten, wurden auf die Blätter junger Gerstenpflanzen mit zwei voll entwickelten Blättern aufgebracht. Die behandelten Pflanzen sowie nur mit der netzmittelhaltigen, wässrigen Acetonlösung behandelte Kontrollen wurden 24 Stunden nach dem chemischen Aufbringung mit Sporen der als Gerstenpulvermehltau bekannten Krankheitsorganismus *Erisiphe graminis* beimpft. Dann wurden sie 24 Stunden in eine wassergesättigte Atmosphäre bei 80-90 % relativer Feuchtigkeit

worauf die Krankheiterscheinungen nach weiteren 14 Tagen bestimmt wurden. Die prozentuale Bekämpfung der Erkrankung war wie

folgt:

Verbindung von Beispiel	% Bekämpfung der Erkrankung
35	78
42	92
43	80
44	100
45	100
46	100
47	78
48	70
49	80
50	92
51	94
52	90
53	88
54	68
55	82
56	100
57	94
58	80
59	94
60	98
61	92
62	100
63	94
64	100
65	82
156	72
157	90
Kontrolle	0

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.